



Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse (LMSPC), Strasbourg

THÈSE

présentée pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Strasbourg

Discipline : Chimie

Spécialité : Catalyse hétérogène

par **Fabien OCAMPO**

Développement de catalyseurs pour la réaction de méthanation du dioxyde de carbone

Soutenue publiquement le 18 novembre 2011 devant la Commission d'Examen :

Pr. Jean-François BRILHAC (GRE Mulhouse)

Dr. Miguel Angel CENTENO (ICMS Seville)

Dr. Claude MIRODATOS (IRCELYON)

Pr. Nathalie VIART (IPCMS Strasbourg)

Pr. Anne-Cécile ROGER

Dr. Benoît LOUIS

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Directeur de thèse

Directeur de thèse

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE I : INTRODUCTION

1. Contexte	1
1.1. Emissions de CO ₂	1
1.2. Captage et stockage de CO ₂ (CSC)	6
1.3. Valorisation de CO ₂ : applications actuelles	7
1.4. Valorisations potentielles de CO ₂	8
1.4.1. Transformation de CO ₂ en produits chimiques.....	10
1.4.2. Transformation de CO ₂ en vecteurs énergétiques.....	10
2. Méthanation de CO ₂	17
2.1. Méthanation des CO _x au niveau industriel	17
2.2. Le méthane	18
2.3. La réaction de méthanation de CO ₂	20
2.3.1. Raisons du choix de cette réaction et procédés visés.....	20
2.3.2. Effet de la phase active	22
2.3.3. Effet du support	23
2.3.4. Etudes cinétiques et mécanistiques.....	24
3. Oxydes mixtes cériine-zircone	25
3.1. Généralités sur la structure fluorite et l'oxyde de cérium	25
3.2. Oxydes mixtes de cériine-zircone (CZ).....	26
3.3. Dopage des oxydes mixtes CZ	27
3.4. Applications des CZ en catalyse	28
4. Objectifs du travail	29
Références bibliographiques	30

CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS DES CATALYSEURS

1. Méthodes de préparation des catalyseurs	36
1.1. Préparation par méthode pseudo sol-gel	36
1.2. Préparation par imprégnation	38
1.2.1. Nitrate hexahydraté de nickel (II).....	38
1.2.2. Acétate tétrahydraté de nickel (II)	38
1.3. Préparation des autres familles de catalyseurs	38
1.3.1. 5Ni-alumine.....	39
1.3.2. Ni-silice	39

1.3.3. 5Ni-HY	39
2. Caractérisations des catalyseurs	40
2.1. Les systèmes de type Ni(80-20)	41
2.1.1. Analyse élémentaire	41
2.1.2. Surface spécifique par la technique de Brunauer-Emmet-Teller (BET).....	42
2.1.3. Diffraction des rayons X.....	42
2.1.4. Spectroscopie Raman	45
2.1.5. Réduction à température programmée (TPR).....	47
2.1.6. Microscopie électronique à balayage (MEB)	50
2.1.7. Microscopie électronique à transmission (MET)	51
2.1.8. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	52
2.2. Les systèmes de type Ni(80-20) dopés avec un métal noble.....	54
2.2.1. Analyse élémentaire	54
2.2.2. Surface spécifique par la technique de BET	55
2.2.3. Diffraction des rayons X.....	55
2.2.4. Réduction à température programmée (TPR).....	57
2.3. Les systèmes de type 5Ni-CZ.....	58
2.3.1. Analyse élémentaire	59
2.3.2. Diffraction des rayons X.....	59
2.3.3. Surface spécifique par la technique de Brunauer-Emmet-Teller (BET).....	61
2.3.4. Spectroscopie Raman	62
2.3.5. Réduction à température programmée (TPR).....	64
2.3.6. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	68
2.4. Les systèmes de type Ni-CZ par imprégnation	70
2.4.1. Analyse élémentaire	70
2.4.2. Surface spécifique par la technique de BET	71
2.4.3. Diffraction des rayons X.....	71
2.4.4. Spectroscopie Raman	73
2.4.5. Réduction à température programmée (TPR).....	73
2.4.6. Microscopie électronique à transmission (MET)	74
2.5. Les autres familles de catalyseurs	75
2.5.1. Analyse élémentaire	76
2.5.2. Diffraction des rayons X et BET	76
2.5.3. Réduction à température programmée (TPR).....	78
3. Conclusions	80
Références bibliographiques	82

CHAPITRE III : TESTS CATALYTIQUES

1. Mises au point	88
1.1. Etude thermodynamique	88
1.2. Principe de l'appareillage.....	90
1.3. Etude de la pré-activation.....	92
1.4. Etude de la variation de la Vitesse Volumétrique Horaire (VVH).....	94
1.5. Comparaison de différents systèmes catalytiques à base de nickel.....	95
1.6. Etude de la température de calcination.....	97
1.7. Etude de la charge de nickel.....	98
1.7.1. Activité catalytique en fonction de la température	98
1.7.2. Tests de longue durée	100
1.8. Limitations diffusionnelles.....	103
2. Amélioration du catalyseur 5Ni(80-20).....	105
2.1. Dopage par des métaux nobles.....	105
2.1.1. Activité catalytique en fonction de la température	105
2.1.2. Tests de longue durée	107
2.2. Variation du rapport C/Z.....	110
2.2.1. Activité catalytique en fonction de la température	110
2.2.2. Tests de longue durée	112
2.3. Systèmes bimétalliques Ni-Co	117
2.4. Influence de la méthode de préparation : sol-gel contre imprégnation	121
3. Comparaison avec la littérature	126
4. Etude de la désactivation.....	131
4.1. Dépôt de carbone (coking)	131
4.2. Réoxydation du nickel métallique.....	134
4.3. Frittage des particules de nickel	136
4.4. Rejet des cations Ni ²⁺ insérés dans la CZ.....	137
4. Conclusions	140
Références bibliographiques	142

CHAPITRE IV : TESTS CATALYTIQUES COMPLEMENTAIRES ET APPROCHE MECANISTIQUE

1. Tests catalytiques complémentaires	148
1.1. Effets de la pression et du rapport H ₂ /CO ₂	148
1.1.1. Effet de la pression	148
1.1.2. Effet du rapport H ₂ /CO ₂	152

1.2. Effets de la présence de CO, CH ₄ et H ₂ O dans le flux de réactifs.....	156
1.2.1. Effet du monoxyde de carbone.....	156
1.2.2. Effet du méthane.....	166
1.2.3. Effet de l'eau.....	168
2. Approche mécanistique.....	170
2.1. TPD-H ₂	170
2.2. TPD-CO ₂	170
2.3. Spectroscopie infrarouge <i>in situ</i>	173
2.4. Spectroscopie infrarouge <i>operando</i>	176
2.5. Mécanisme réactionnel.....	184
3. Conclusions.....	187
Références bibliographiques.....	189

CONCLUSION GENERALE

Remerciements

Cette thèse a été réalisée d'octobre 2008 à septembre 2011 au sein de l'équipe Energie et Carburants pour un Environnement Durable du Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse (LMSPC) de l'Ecole Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux (ECPM) de Strasbourg.

Les deux premières personnes que je tiens à citer sont mes directeurs de thèse, les Docteurs Anne-Cécile Roger et Benoît Louis, pour ces trois années de collaboration. Je les remercie chaleureusement pour la confiance et l'autonomie qu'ils m'ont accordées dans la conduite des travaux, pour leurs compétences scientifiques et leurs précieux conseils.

Je suis reconnaissant au Docteur François Garin et au Professeur Alain Kiennemann pour m'avoir respectivement accueilli dans son laboratoire et dans son équipe de recherche, et pour avoir mis à disposition les moyens nécessaires à la réalisation de ces travaux de thèse.

Je remercie vivement les Docteurs Claude Mirodatos et Miguel Angel Centeno, ainsi que les Professeurs Jean-François Brilhac et Nathalie Viart qui me font l'honneur de participer à mon jury de thèse.

Cette thèse n'aurait pas été possible sans le soutien financier du Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche.

Mes plus vifs remerciements à l'ensemble du personnel du LMSPC qui a contribué à l'aboutissement de ce travail. A commencer par Yvan Ziemmermann pour toute son aide technique vis-à-vis du montage catalytique. Mais aussi Thierry Dintzer et Thierry Romero pour la microscopie électronique, Pierre Bernardt pour la spectroscopie de photoélectrons X, et Alain Rach pour ses compétences techniques et sa grande disponibilité.

Je tiens également à exprimer mes sincères remerciements au Professeur Liouba Kiwi-Minsker de l'EPFL (Lausanne, Suisse) et au Docteur Sébastien Thomas de l'ENSICAEN (Caen) pour m'avoir accueilli dans leurs laboratoires respectifs, pour m'avoir permis d'effectuer des manipulations avec leurs installations et pour les discussions constructives. J'exprime aussi ma reconnaissance au Docteur Miguel Angel Centeno et Andrzej Adamski de Jagiellonian University (Cracovie, Pologne) pour leur collaboration et leurs contributions concernant la spectroscopie Raman.

Sans oublier mes amis et collègues du laboratoire que je remercie pour leur soutien, leur bonne humeur générale, et tous les bons moments passés en dehors du bureau. Aussi bien ceux qui ont poursuivi leur parcours vers d'autres horizons : Nicolas, Abdou, Luis, Fernando,

Marcia, Olivier, Guillaume, Bachar, Jaouad, Mathieu, Carlos, Aleksei, que les quelques rescapés : Agnieszka, Ingrid, Mirella, Gilles, Moises, Marcela, Laetitia, Ksenia, Gwenaëlle et Kilian.

Et parce que la vie ne s'arrête pas à sa composante professionnelle, je remercie énormément toutes les personnes qui m'entourent en dehors du laboratoire et sur qui je peux toujours compter. A commencer par Julie, ma chérie qui me supporte depuis 7 ans déjà et qui me donne toujours le sourire, mais aussi ma famille et plus particulièrement mes parents et mon frère qui ont toujours été là pour moi, ainsi que mes amis bien sûr pour les moments de détente et de complicité.

CHAPITRE I : INTRODUCTION

1. Contexte

1.1. Emissions de CO₂

Le dioxyde de carbone a toujours été présent dans la composition de notre atmosphère, émis par des sources naturelles, au sein d'un cycle généralement équilibré. Le cycle du carbone terrestre est de nature biogéochimique, et il englobe l'ensemble des échanges de composés carbonés s'effectuant entre l'atmosphère, la biosphère, l'hydrosphère et la lithosphère. La respiration, les incendies de forêts, l'activité volcanique, la fermentation ou la décomposition organique constituent les diverses activités naturelles qui libèrent du dioxyde de carbone dans l'atmosphère. Mais ces émissions peuvent être piégées ou transformées sous différentes formes. En effet, les végétaux chlorophylliens et certaines bactéries sont capables de capter CO₂ et de le transformer en matière organique par photosynthèse. Dans l'hydrosphère, CO₂ est dissout sous forme d'ions carbonates ou bicarbonates pouvant être fixés par certaines espèces ou précipités sous forme de roches calcaires. Enfin, dans la lithosphère, le carbone peut se trouver sédimenté (roches calcaires) ou fossilisé (hydrocarbures).

A ces émissions naturelles majoritaires, s'ajoutent les émissions issues de l'activité humaine : secteurs agricole et industriel, production de déchets, mais surtout combustion d'hydrocarbures, atteignant 30 Gt de CO₂ par an en 2009 [1]. Sur la Figure A1, il apparaît clairement que les émissions anthropiques ont augmenté de manière exponentielle depuis la révolution industrielle, démarrée en Grande-Bretagne dans les années 1780-1820 et qui s'est ensuite étendue à l'ensemble des pays industrialisés au cours du XIXe siècle. En effet, cette période historique repose sur l'apparition des matières fossiles (charbon, pétrole, gaz naturel)

comme nouvelles sources d'énergie, la mécanisation des usines et le développement des secteurs de l'automobile, de la métallurgie et de la chimie notamment. Même s'il est estimé que la moitié de ces émissions a été recyclée par l'hydrosphère et la biosphère, les quantités massives de CO₂ rejetées dans l'atmosphère ne permettent plus au cycle carbone de fonctionner de manière équilibrée. Cela a entraîné une augmentation de la concentration de cette molécule dans l'atmosphère passant de 0,030 à 0,038% en 50 ans.

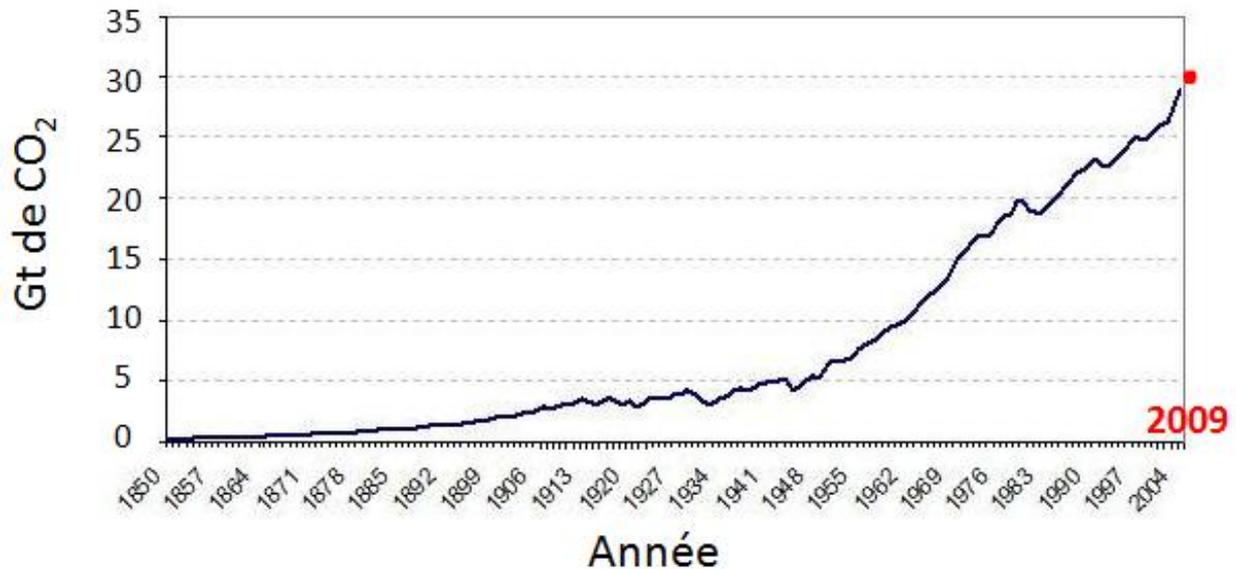


Figure A1 : Emissions anthropiques de CO₂ annuelles au niveau mondial de 1850 à 2004 [2].

Historiquement, les pays de l'OCDE (Organisation de Coopération et de Développement Economiques), Etats-Unis en tête, sont les principaux émetteurs de CO₂. Leurs rejets se sont stabilisés ces dernières années, alors que ceux des puissances émergentes, notamment de la Chine et de l'Inde, ont explosé à cause de la très forte croissance de leur économie, de leur gigantesque population et de leurs besoins énergétiques. En effet, leur production d'énergie est essentiellement basée sur le charbon, la matière fossile émettant le plus de CO₂ par unité d'énergie récupérée, dont ces deux nations disposent d'importantes réserves. De plus, leur consommation énergétique devrait encore augmenter à un rythme soutenu dans les années à venir.

Les émissions anthropiques de CO₂ sont très largement dues à la combustion d'énergies fossiles puisqu'elles y contribuent à plus de 95% en 2008. Le charbon en est le principal responsable (43%) suivi par le pétrole (37%) et le gaz naturel (20%). En 2008, selon le World Energy Council [3], les réserves prouvées de ces trois sources d'énergie représenteraient respectivement 128, 41 et 54 années au rythme actuel de consommation. Il

faut néanmoins garder à l'esprit que ces estimations, notamment celles concernant le pétrole, sont très opaques de par la nature stratégique et économique de ces réserves. De plus, la hausse du prix des énergies a permis le développement de technologies d'extraction plus onéreuses et donc l'exploitation de nouvelles réserves, déjà connues, mais qui n'étaient pas rentables jusqu'à présent : sables bitumeux, gisements pétroliers terrestres ou en mer ("offshore") plus profonds. Cela a également conduit les pétroliers à sonder des zones de plus en plus retirées dans les océans ou sous les glaces polaires. Ainsi, de nouveaux gisements offshore (Brésil, Dubaï, Guyane) ou de gaz naturel (Israël) sont régulièrement découverts. Malgré ces découvertes, il est difficile d'imaginer que la proportion du charbon dans le panel énergétique mondial ne soit pas augmentée dans les prochaines années, notamment dans les six pays détenant 82% des réserves mondiales (Etats-Unis, Russie, Chine, Australie, Inde et Afrique du Sud). Les émissions de CO₂ continueront donc à augmenter.

Les secteurs d'activités émetteurs de CO₂ sont relativement variés, et leur contribution relative aux émissions mondiales de CO₂ est donnée dans la Figure A2. Il est intéressant d'ajouter que selon l'Agence Internationale de l'Energie [1], 58% des émissions totales proviennent d'émissions dites concentrées (centrales thermiques, cimenteries, raffineries, sidérurgie...).

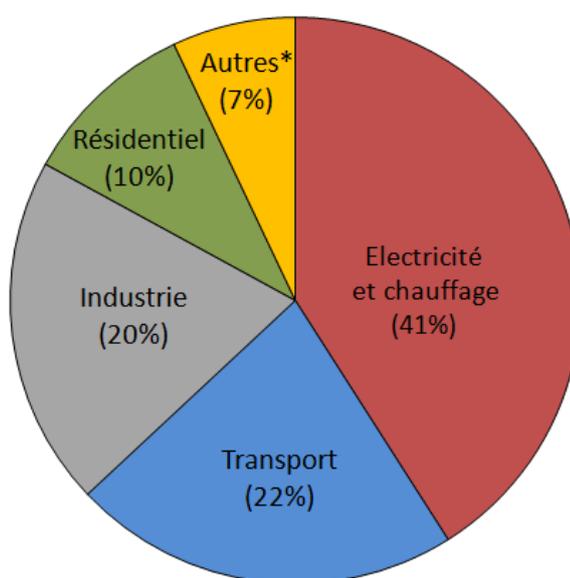


Figure A2 : Contribution des divers secteurs d'activité aux émissions mondiales de CO₂ en 2008 [1].
Autres* : regroupe les services publics et commerciaux, l'agriculture, la sylviculture, les industries de l'énergie ne générant ni électricité ni chauffage ainsi que d'autres émissions mineures.

Le dioxyde de carbone fait partie des gaz à effet de serre, comme le méthane, l'ozone, le protoxyde d'azote ou encore les chlorofluorocarbures (CFC). De plus, comme cela a été dit

précédemment, la teneur en CO₂ dans l'atmosphère a considérablement augmenté ces dernières décennies. Au cours de cette même période, un réchauffement climatique planétaire a été observé et de nombreuses études scientifiques ont été menées à ce sujet. Malgré quelques controverses, le GIEC (Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat), l'ensemble des académies nationales des sciences des grands pays industrialisés et bon nombre de sociétés scientifiques affirment que ce phénomène est d'origine humaine.

Le réchauffement de l'atmosphère et des océans implique de fortes conséquences pour les humains et pour l'environnement à moyen et long terme. On peut citer la désertification de certaines régions, la fonte des glaces polaires, l'intensification des cyclones tropicaux, la montée des eaux, le ralentissement et la modification des courants océaniques, l'acidification des océans. Au-delà d'une certaine limite, l'aggravation de ces facteurs devrait engendrer des flux migratoires importants de populations civiles et d'espèces marines et devrait avoir de sérieux impacts sur l'économie, sur la société et sur la biodiversité. La classe politique en a pris conscience et de nombreux gouvernements ont pris des résolutions pour limiter leurs émissions de CO₂ via le protocole de Kyoto (1997) par exemple. Malgré la volonté affichée, les objectifs n'ont pas été pleinement atteints. De plus, la non-signature de ce traité par le principal émetteur de CO₂ (Etats-Unis) et le récent fiasco lors de la conférence de Copenhague (2009) montrent que les enjeux économiques et stratégiques rendent difficiles tout accord au niveau international et que des efforts considérables restent à faire en matière de lutte contre les rejets de CO₂ dans l'atmosphère. Cette lutte constitue l'un des enjeux majeurs de ce début de XXI^e siècle.

Pour réduire les émissions de CO₂, il est possible d'agir en amont des procédés produisant cette molécule. C'est le principal levier d'action employé jusqu'à présent. Ainsi, des politiques visant à mieux maîtriser la consommation énergétique peuvent être mises en place ou bien l'efficacité énergétique des procédés, des appareils et des moteurs existants peut être améliorée. A cela s'ajoute la possibilité de substituer les combustibles fossiles par des combustibles moins carbonés.

Comme dit précédemment, les émissions de CO₂ proviennent très largement de la combustion de matières fossiles. L'utilisation et le développement de toute énergie décarbonée telle que l'éolien, le photovoltaïque, l'hydraulique ou le nucléaire sont donc des solutions permettant de limiter ces émissions. Ces énergies alternatives présentent cependant des limites. En effet, elles produisent exclusivement de l'électricité et n'autorisent ni la synthèse de carburants (essence, diesel, kérosène) ni celle des nombreux produits de la vie

courante issus de la pétrochimie (matières plastiques, solvants, détergents, résines, fibres synthétiques, médicaments, cosmétiques, engrais...). Ainsi, il n'existe aucune solution de substitution immédiate et massive aux combustibles fossiles, particulièrement dans les domaines du transport et de la chimie. En 2007, la contribution des énergies décarbonées vis-à-vis de la demande énergétique mondiale reste faible (8,8%). La combustion de matières fossiles représente, quant à elle, 81,4% de la production énergétique mondiale (Figure A3). De plus, sa proportion devrait encore augmenter dans les années à venir malgré le développement attendu des énergies renouvelables. En 2007, par exemple, la Chine a construit 120 centrales à charbon de 600 MW d'une durée de vie de 50 ans, ce qui signifie qu'elles émettront encore du dioxyde de carbone dans la deuxième moitié de ce siècle.

Il est bon de signaler que la combustion de la biomasse ou de déchets dégage également du dioxyde de carbone dans l'atmosphère, même si l'on estime que le bilan carbone est nul dans le cas de la biomasse.

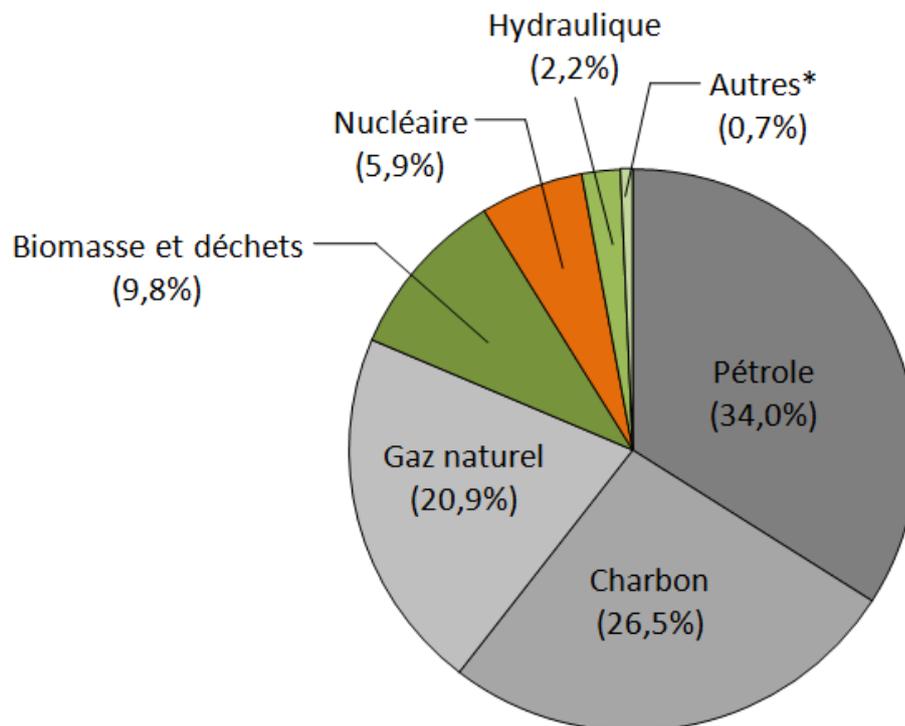


Figure A3 : Sources mondiales d'énergie en 2007 [4].
Autres* : énergies géothermique, éolienne et solaire

Toutes ces actions en amont jouent un rôle important dans la lutte pour la maîtrise des émissions de CO₂. Néanmoins, l'approvisionnement énergétique actuel et la croissance de la demande en énergie ne permettent pas d'envisager de s'affranchir des énergies fossiles à court

terme. Il est donc nécessaire de trouver d'autres solutions afin de limiter la quantité de CO₂ rejetée dans l'atmosphère ou de parvenir à synthétiser des carburants par d'autres voies.

Un autre moyen de limiter les émissions de CO₂ consiste à agir en aval. Dans ce cas, le dioxyde de carbone est produit mais il s'agit alors soit de le capter pour le stocker soit de le valoriser chimiquement (ou biologiquement).

1.2. Captage et stockage de CO₂ (CSC)

Le stockage de CO₂ peut être de nature biologique, par le biais de la reforestation ou de la production de biocharbon. Il peut également être de nature géologique. Dans ce cas, le dioxyde de carbone est injecté dans des couches géologiques perméables, surmontées de couches étanches afin de maintenir le composé dans le sous-sol. Les sites choisis doivent se situer à une profondeur suffisante pour permettre au dioxyde de carbone stocké d'atteindre l'état quasi liquide, afin qu'il occupe le volume le plus faible possible. Les sites adaptés sont principalement des gisements d'hydrocarbures en fin de vie, des aquifères salins profonds ou dans une moindre mesure, des veines de charbon trop profondes pour être exploitées. Le GIEC estime que les capacités planétaires de stockage géologique de CO₂ sont comprises entre 1000 et 10000 Gt.

Depuis quelques années, l'utilisation de technologies pour le captage et le stockage de CO₂ mobilise de nombreux travaux de recherche [5-7] et se situe au cœur de nombreux projets nationaux et internationaux, à l'instar du projet européen CASTOR, qui s'est achevé en 2008 et qui s'est appuyé sur un pilote industriel mis en place au Danemark. Ce dernier a démontré la possibilité de capter 90% du dioxyde de carbone émis par une centrale à charbon pour un coût de 40 euros la tonne en utilisant un solvant approprié (contre 60 euros en 2004) [8]. Le projet CESAR, lancé en 2008, ambitionne de réduire ce coût et de l'établir à 15 euros par tonne. Néanmoins, les procédés utilisés pour le captage de CO₂ sont énergivores et leur mise en place est coûteuse. Ainsi, il est estimé que l'implantation d'un tel procédé dans une usine diminue de 15 à 25% l'efficacité énergétique de cette dernière et augmente ses coûts de fonctionnement de 50%. Ce n'est donc absolument pas rentable à l'heure actuelle. De plus, il faut ajouter le coût de compression et de transport de CO₂, les sources émettrices du dioxyde de carbone n'étant généralement pas situées au niveau des sites géologiques dédiés à son stockage.

Cette technique, visant à enfouir le dioxyde de carbone sous terre, fait par ailleurs encore débat par rapport au concept de développement durable mais également pour des raisons de sécurité. Les études en cours visent donc à réduire le coût de captage de CO₂, mais aussi à examiner les impacts de son enfouissement et à développer des méthodes de sélection des sites de stockage géologique.

Les projections indiquent qu'en 2030, il serait possible de stocker 4 Gt de CO₂ par an (contre 30 Gt émises actuellement) et que la généralisation de cette technique n'est pas envisagée avant 2050. A cette date, le stockage géologique pourrait contribuer à réduire de 20% les émissions anthropiques globales de CO₂. Ainsi, malgré des progrès économiques et techniques importants qui restent à accomplir, la filière de captage et de stockage de CO₂ devrait tenir un rôle non négligeable vis-à-vis de la maîtrise de nos émissions de cette molécule. A priori, cette filière devrait donc continuer à se développer aux côtés d'autres technologies, le temps de trouver de nouvelles formes d'énergie disponibles en larges quantités.

Une autre possibilité permettant de réduire nos émissions de CO₂ en agissant en aval est de mettre au point des procédés de valorisation de ce composé. Ce dernier serait alors considéré comme une source de matière première pour l'énergie et la chimie, et non plus uniquement comme un déchet. En réalité, cette solution est même complémentaire aux technologies de captage et stockage de CO₂. En effet, le dioxyde de carbone capté pourrait en partie être transformé en produits chimiques ou énergétiques à haute valeur ajoutée plutôt que d'être enfoui sous terre. La prochaine section sera donc dédiée aux différentes voies de valorisation chimique de CO₂.

1.3. Valorisation de CO₂ : applications actuelles

Le dioxyde de carbone possède déjà certaines applications industrielles, notamment dans les secteurs de l'industrie chimique, pétrolière et agroalimentaire. Il est employé comme unité de base chimique dans la synthèse de l'urée (production d'engrais et de plastiques), de polycarbonates (plastiques) et de l'acide salicylique (pharmaceutique). En pétrochimie, il intervient dans la récupération assistée des hydrocarbures (RAH). Dans ce procédé, il est injecté dans les puits pétroliers ne produisant plus suffisamment dans le but de permettre une extraction accrue d'hydrocarbures en augmentant la pression et en réduisant la viscosité du pétrole brut. En outre, il est directement utilisé sous ses formes gazeuse, liquide et même

solide en tant que réfrigérant, solvant, dans les boissons gazeuses, dans les extincteurs ou pour l'extraction de la caféine par exemple.

En 2008, l'utilisation industrielle annuelle de CO₂ s'élève à 153 Mt au niveau mondial, ce qui ne représente qu'environ 0,5% des émissions anthropiques de CO₂ (30 Gt). Le potentiel de croissance de ces applications est limité et les volumes de CO₂ recyclés par ces voies devraient rester faibles. Il est donc impératif de trouver de nouvelles applications au dioxyde de carbone pour permettre une réduction significative de ses émissions par le biais de sa valorisation. Il faut donc mettre au point des technologies innovantes ouvrant des applications à grande échelle, tout en s'assurant de leur impact positif sur l'environnement.

1.4. Valorisations potentielles de CO₂

La récente prise de conscience quant à la nécessité de réduire les émissions de CO₂ rend positive toute valorisation biologique ou chimique de cette molécule. De plus, les technologies de captage, largement étudiées ces dernières années, devraient rendre disponibles des quantités importantes de CO₂ concentré et à bas coûts à moyen terme. En effet, dans de nombreuses applications de captage, le stockage géologique ne sera pas une option envisageable (sites de stockage éloignés, flux pas assez concentrés en CO₂, sources de petite ou de moyenne ampleur). Les technologies visant à valoriser le dioxyde de carbone devraient donc profiter de l'essor du CSC. A l'inverse, le non-développement de ce dernier pourrait représenter une difficulté pour la mise en place de ces dites technologies.

L'emploi de CO₂ comme source de carbone et comme matière première présente des débouchés stratégiques, puisque cela permettrait la production de composés énergétiques ou de composés de base de la chimie organique, palliant en partie la pétrochimie par le biais d'une chimie plus respectueuse de l'environnement.

L'intérêt économique de tels procédés sera bien entendu accru si des mesures incitatives sont adoptées par les classes politiques. Ainsi, l'augmentation, à l'échelle internationale, de la valeur de la taxe carbone dans le cadre des quotas EU ETS (European Union Emissions Trading Scheme), l'attribution de subventions pour les projets visant à valoriser CO₂ ou encore la création d'une fiscalité avantageuse pour les produits issus du recyclage de CO₂, sont des outils favorisant le développement de ces filières. Une fois la tonne de CO₂ taxée, un autre facteur important consiste à savoir si le dioxyde de carbone

valorisé par transformation vers d'autres produits sera considéré comme non-émis (non taxé). Ainsi, la quantité de CO₂ qui sera valorisée dépendra à la fois du contexte technologique, économique et réglementaire. Il est important de rajouter que les entreprises qui adopteront de telles politiques de réduction de leurs émissions de CO₂ devraient également connaître des retombées positives en terme d'image vis-à-vis du grand public.

Ajoutée aux intérêts économiques, stratégiques et environnementaux précédemment évoqués, l'étude de la réactivité de CO₂ est également intéressante du point de vue scientifique pour les informations qu'elle peut fournir concernant l'activation de cette molécule.

Malgré les nombreux bénéfices qui pourraient résulter de ces technologies, d'importants verrous restent à débloquer pour autoriser leur déploiement à large échelle.

Le principal verrou est d'ordre énergétique, car l'inconvénient majeur de CO₂ vient du fait que c'est une molécule très stable. Ainsi, les deux membres de l'énergie libre de Gibbs désavantagent la transformation de CO₂ en d'autres produits. En effet, dans cette molécule, les doubles liaisons C=O nécessitent un apport énergétique important pour pouvoir être dissociées. Ainsi, à pression atmosphérique et à 25 °C, la réaction $\text{CO}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)}$ affiche une variation d'enthalpie d'environ 293 kJ.mol⁻¹ [9]. L'entropie, quant à elle, est défavorable puisque CO₂ est une petite molécule gazeuse. Pour illustrer cette stabilité, il est estimé qu'à 2000 °C, seuls 2% de CO₂ seraient dissociés en CO et O₂ [10]. L'énergie nécessaire pour rompre les liaisons C=O de la molécule de CO₂ est généralement apportée sous forme de chaleur, d'électricité ou de rayonnement lumineux. Par contre, la réaction est thermodynamiquement plus facile si CO₂ est utilisé en tant que coréactif avec d'autres substances possédant une énergie libre de Gibbs plus importante, comme l'hydrogène. De même, il peut être activé par un composé riche en électrons, via un procédé électrochimique.

Le deuxième verrou est d'ordre technologique, et il est directement lié au premier verrou. Comme dit précédemment, l'activation de la molécule de CO₂ nécessite un apport énergétique important et donc, elle affiche de sérieuses limitations cinétiques. De ce fait, l'ensemble des voies de valorisation de CO₂, hormis ses applications directes et sa minéralisation, requiert l'utilisation de catalyseurs dont les performances sont encore à améliorer (activité, résistance à la désactivation et aux impuretés, coûts de synthèse, facilité de régénération...).

Diverses valorisations potentielles sont actuellement en phase d'étude, à des niveaux d'industrialisation plus ou moins avancés. Les plus pertinentes seront répertoriées dans les sections suivantes.

1.4.1. Transformation de CO₂ en produits chimiques

Concernant la transformation de CO₂ en produits chimiques, les principales réactions utilisées sont la réduction, le couplage et les réactions acido-basiques. Des produits chimiques organiques et des intermédiaires pour l'industrie chimique peuvent ainsi être synthétisés.

Le potentiel de la catalyse homogène pour fixer CO₂ a été récemment discuté [11]. Ainsi, des produits chimiques à valeur ajoutée tels que des carbonates [12], des carbamates, des uréthanes, des lactones, des pyrones, des esters, ou de l'acide formique et ses dérivés [13] peuvent être synthétisés par catalyse en phase homogène. Un autre procédé, qui consiste à incorporer CO₂ dans des polymères pour former des polycarbonates, polypyrones, ou des polyuréthanes, est actuellement très étudié [14].

Le dioxyde de carbone peut également être converti en produits d'intérêt tels que des glucides, des lipides ou des composés cellulosiques, par des organismes biologiques via la photosynthèse.

1.4.2. Transformation de CO₂ en vecteurs énergétiques

La transformation de CO₂ en produits chimiques est une voie intéressante, mais pour obtenir une réduction significative des émissions de CO₂ par valorisation de cette molécule, des applications à plus grande échelle doivent être apportées. Le dioxyde de carbone peut être converti en carburants, dont la consommation mondiale est 100 fois supérieure à celle de produits chimiques (en tonnage).

Son utilisation comme matière première, plutôt que de le considérer comme un simple déchet, n'est pas une idée nouvelle. Des travaux datant des années 1980 ont exploré des voies de synthèses innovantes à partir de ce composé, notamment par hydrogénation en méthane et en méthanol. La récente augmentation du prix du baril de pétrole, et la raréfaction des

ressources fossiles à plus long terme, couplées à la nécessité de réduire les émissions de CO₂, ont engendré un regain d'intérêt pour ces travaux.

De multiples procédés, capables de transformer le dioxyde de carbone en carburants font l'objet d'études approfondies dans les domaines de la catalyse, de la photocatalyse et de l'électrocatalyse. A ce jour, la conversion de CO₂ en hydrocarbures par voies photochimique et électrochimique est en phase préliminaire de recherche et présente des inconvénients majeurs. En effet, ces deux procédés ne permettent ni l'obtention de rendements acceptables, ni la production d'hydrocarbures à chaînes longues [15]. De plus, par photocatalyse, le catalyseur requiert généralement un donneur sacrificiel d'électrons [16]. Par contre, la conversion de CO₂ par catalyse hétérogène est bien connue et permet la production de divers hydrocarbures. Les possibilités de cette méthode seront discutées ultérieurement.

Une autre voie de valorisation de CO₂ actuellement en développement consiste à le transformer par voie biologique en vecteurs énergétiques. Ainsi, les plantes et les microalgues [17] sont capables de le fixer par photosynthèse. La biomasse formée peut être convertie par des procédés biochimiques (fermentation, digestion anaérobie), thermochimiques (gazéification, pyrolyse) ou chimiques (transestérification) en divers produits tels que l'éthanol, le méthane, le charbon de bois ou encore le biodiesel. La culture de microalgues est plus avantageuse car leur taux de croissance est supérieur à celui des plantes terrestres et elles sont capables de capter l'énergie solaire d'une manière beaucoup plus efficace que ces dernières (10 à 50 fois). Cette voie de valorisation est très attractive et permet également la synthèse de produits chimiques (acétone, butanol, bio-huile), mais nécessite encore d'importantes améliorations pour devenir économiquement viable.

Enfin, la conversion thermochimique de CO₂ par catalyse hétérogène en vecteurs énergétiques tels que le méthanol, le méthane ou des hydrocarbures plus longs est bien établie (Figure A4). De plus, elle se situe à un stade d'industrialisation plus avancé, avec la mise en place d'unités pilotes démontrant sa faisabilité.

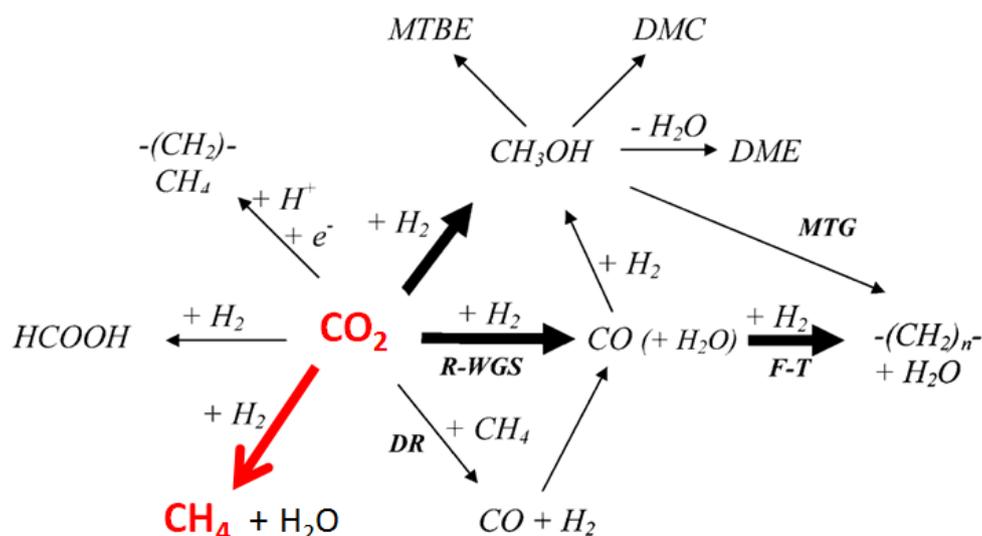


Figure A4 : Principales voies de valorisation de CO_2 en vecteurs énergétiques par catalyse hétérogène [18].

Dans ce cadre, une première solution consiste à faire réagir le dioxyde de carbone avec le méthane, pour former un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène, communément appelé "gaz de synthèse" via la réaction de reformage à sec de CH_4 (Eq. 1), dont l'équation est la suivante:



Ce procédé présente l'avantage de consommer CO_2 et CH_4 , deux gaz à effet de serre, et de permettre la valorisation du gaz naturel par la production de carburants liquides. Le rapport CO/H_2 produit par cette réaction est de 1 mais la réaction de Reverse Water Gas Shift (RWGS) (Eq. 2) se fait simultanément, le rendant inférieur à 1.



Ainsi, ce rapport est approprié pour la synthèse d'alcane via la réaction de Fischer-Tropsch (Eq. 3), qui requiert un rapport compris entre 0,5 et 1, ou pour la synthèse de méthanol et de ses dérivés (Eq. 4), comme indiqué ci-dessous :



De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude des performances catalytiques de métaux nobles tels que le rhodium, le ruthénium, le palladium, le platine et l'iridium dans la réaction de reformage à sec du méthane [19,20]. Les systèmes à base de rhodium et de ruthénium sont les plus actifs et les plus résistants à la désactivation [19]. Erdohelyi et al. [20] ont étudié l'effet du support sur des systèmes à base de rhodium, et indiquent que Al_2O_3 est le plus performant, suivi par TiO_2 , SiO_2 puis MgO . Des unités pilotes basées au Japon, et utilisant des catalyseurs à base de métaux nobles (rhodium et ruthénium) supportés sur MgO , ont permis de démontrer la faisabilité technique de ce procédé à l'échelle semi-industrielle, avec une production allant jusqu'à 500 barils par jour [21].

Pour des raisons économiques, des essais ont été effectués afin de développer des catalyseurs à base de métaux non-nobles. Le nickel est le choix principalement adopté puisqu'il affiche une activité relativement similaire à celle des métaux nobles.

Le problème majeur de cette réaction réside dans le fait qu'elle est fortement endothermique et nécessite donc l'apport d'importantes quantités d'énergie pour pouvoir s'effectuer. Ainsi, la réaction s'opère généralement à des températures supérieures à $700\text{ }^\circ\text{C}$ afin d'obtenir des conversions raisonnables. De plus, malgré des améliorations [22], les catalyseurs à base de nickel ont tendance à se désactiver à cause de la formation de dépôts carbonés au cours de la réaction, mais aussi par effet de frittage notamment provoqué par les hautes températures réactionnelles requises.

Une deuxième solution consiste à faire réagir le dioxyde de carbone avec de l'hydrogène pour former du méthane, du méthanol ou des hydrocarbures liquides, via des réactions catalytiques d'hydrogénation.

L'hydrogène est un composé coûteux, ce qui handicape économiquement ce type de procédés. De plus, à l'heure actuelle, l'hydrogène est industriellement obtenu à partir du gaz naturel via la formation du gaz de synthèse. Ainsi, le méthane est réduit par la réaction de vaporeformage (Eq. 5) dont l'équation est donnée ci-dessous :



Il faut ensuite séparer l'hydrogène du monoxyde de carbone. Mais ce procédé est basé sur l'utilisation d'une ressource carbonée. Pour ces raisons, l'intérêt de transformer CO_2 pour en réduire les émissions est sérieusement limité dans ce cas.

Pour que l'hydrogénation de CO₂ soit viable, il faut que H₂ soit produit à partir d'énergies décarbonées telles que le solaire, l'éolien, l'hydraulique ou encore le nucléaire. L'électricité produite par ces voies peut en effet servir à dissocier l'hydrogène et l'oxygène de l'eau par électrolyse. La production d'électricité par les centrales nucléaires (en continu) ou par les énergies renouvelables (en discontinu), n'est pas totalement en phase avec la demande, et l'électricité non consommée est difficile à stocker. Ainsi, il est possible d'utiliser le dioxyde de carbone pour stocker l'énergie électrique en énergie chimique. De plus, ces technologies valoriseraient les énergies renouvelables en leur offrant de nouveaux débouchés potentiels.

Si cette solution est écologique, elle n'en demeure pas moins onéreuse. En effet, l'hydrogénation de CO₂ en utilisant H₂ issu d'énergies décarbonées n'est pas rentable économiquement pour l'instant. Ceci dit, le coût des nouvelles énergies renouvelables (solaire, éolien) est amené à baisser avec l'accroissement de la production de panneaux photovoltaïques et d'éoliennes. De plus, leur rendement énergétique est amené à augmenter via les progrès effectués dans les unités de recherche et développement. Au contraire, le coût des matières fossiles continuera de grimper au fur et à mesure de leur raréfaction.

Le dioxyde de carbone peut être hydrogéné en hydrocarbures via le procédé Fischer-Tropsch. Bien qu'une transformation directe soit possible, il est généralement réduit en CO dans une première étape via la réaction de RWGS (Eq. 2), avant d'être hydrogéné en hydrocarbures, avec des rendements importants [23].

Le procédé de Fischer-Tropsch, mis en place en 1923, vise à convertir le gaz de synthèse en hydrocarbures, principalement dans les fractions naphta et diesel. Le catalyseur de référence est à base de cobalt et intègre souvent des co-promoteurs dans sa composition, tels que le platine ou le ruthénium. Le fer est également étudié mais il affiche des performances catalytiques moins intéressantes, à cause de sa forte activité dans la réaction secondaire de Water Gas Shift (WGS) (Eq. 6), dont l'équation est donnée ci-dessous :



Au contraire, lorsque l'on emploie CO₂ comme source de carbone et que la proportion CO₂/H₂ est diminuée dans le mélange de réactifs, la distribution des produits obtenue par des catalyseurs à base de cobalt est significativement altérée, le matériau favorisant la réaction de méthanation à celle de RWGS [24]. Les catalyseurs au fer se montrent plus propices dans ce cas de figure. Le mécanisme réactionnel passe alors préférentiellement par la réaction de

RWGS suivie d'une étape de croissance de chaîne (Eq. 3). Cependant, il est intéressant de préciser que la vapeur d'eau a un impact négatif sur la vitesse de réaction [25].

Pour ces catalyseurs, l'alumine s'est avérée être le meilleur support, suivie par la silice et l'oxyde de titane. Parmi les nombreux métaux testés comme dopants, le manganèse, le cuivre et le potassium plus particulièrement, ont démontré d'excellentes propriétés catalytiques. En effet, ils améliorent la conversion de CO₂ tout en réduisant la formation de méthane au profit de la production d'hydrocarbures plus longs, et en augmentant le rapport alcènes/alcanes. Riedel et al. [25] ont calculé une conversion de 72% à l'équilibre. Des conversions allant de 19 à 68% sont communiquées dans la littérature et des sélectivités de l'ordre de 80% pour les alcènes C₂-C₅₊ sont généralement données. La réaction s'opère généralement entre 200 et 300 °C sous une pression de 10 bar minimum.

Le dioxyde de carbone peut aussi être hydrogéné en méthanol (Eq. 7), par le biais de la réaction suivante, connue depuis les années 1930 :



Le méthanol est un produit chimique important pour l'industrie, car il est employé comme solvant et comme unité de base pour la synthèse de nombreuses molécules telles que le formaldéhyde, l'acide acétique ou le méthacrylate de méthyle (MMA). Il peut également être utilisé comme additif à l'essence, directement ou sous forme de méthyltertiobutyléther (MTBE), ou comme alimentation pour les piles à combustibles. Enfin, il peut servir à synthétiser des carburants ou des polymères via les procédés Methanol to Gasoline/Olefins (MTG et MTO) respectivement. La demande annuelle mondiale de méthanol a dépassé les 40 Mt en 2007. A température ambiante et à pression atmosphérique, le méthanol est liquide et possède une forte densité énergétique, ce qui en fait un composé intéressant pour stocker de l'énergie sous forme chimique.

Le méthanol peut également être déshydraté en diméthyléther (DME) (Eq. 8). Ce dernier a remplacé les chlorofluorocarbures (CFC) comme propulseur d'aérosols et il sert de composé de base à la production d'éthylène ou d'acétate de méthyle. De plus, il est présenté comme un alternatif plus propre au diesel. En effet, il ne contient pas de soufre et sa combustion n'émet presque pas de suies à l'inverse du diesel, peu de CO et peu d'oxydes d'azote (NO_x).



En 1923, BASF a construit la première usine produisant du méthanol à partir du gaz de synthèse. Sa production industrielle s'effectue à des températures de l'ordre de 220-300 °C et sous haute pression (50-100 bar), en faisant réagir un mélange issu du reformage de gaz naturel ou de charbon, constitué de 5% de CO₂, 5% de CO et d'hydrogène, sur un système catalytique de type Cu-ZnO/Al₂O₃ [26]. Dans ces conditions, le méthanol serait majoritairement formé à partir de CO₂ via une espèce intermédiaire de type formiate. Le monoxyde de carbone favoriserait la réaction de WGS et agirait comme un récupérateur d'atomes d'oxygène à la surface du catalyseur. Certaines controverses subsistent quant au mécanisme et à la cinétique de la réaction, qui ne sont par conséquent pas encore clairement établis.

Le système catalytique Cu-ZnO/Al₂O₃ n'est pas optimisé pour l'hydrogénation de CO₂ pur en méthanol, et requiert une amélioration de sa réactivité à basse température et de sa résistance à l'eau formée. Par exemple, des matériaux à base d'oxydes de cuivre et de zinc contenant divers dopants en plus de l'alumine, tels que les oxydes ZrO₂, Ga₂O₃ ou SiO₂, ont permis une augmentation des performances catalytiques [27,28]. Ces dopants ont démontré un impact positif sur l'activité spécifique, la dispersion, la stabilité thermique et la stabilité face à la désactivation mais sont toujours sensibles à la présence d'eau.

En plus de ces problèmes, la réaction reste très énergivore malgré le fait qu'elle soit exothermique, et la conversion de CO_x est fortement limitée par la thermodynamique. Par exemple, à 300 °C et 50 bar, la conversion théorique maximum de CO n'atteint que 20% [29]. Des calculs thermodynamiques effectués au laboratoire sur le logiciel ProSim PlusTM indiquent une conversion maximale de 30% pour CO₂ sous ces mêmes conditions de température et de pression. Pour finir, le rendement en méthanol est faible [30,31], inférieur à 15%. Il constitue donc un autre inconvénient de cette réaction. CO est le principal coproduit formé, accompagné de traces de méthane et de DME.

Le méthanol a été choisi comme composé cible pour la valorisation de CO₂ via son hydrogénation catalytique par un consortium d'industriels et de laboratoires académiques français dans le cadre du projet VITESSE² démarré en 2010. L'hydrogène requis doit être obtenu par électrolyse de l'eau, l'électricité étant issue des énergies renouvelables et de l'énergie nucléaire. Les entreprises participant à ce projet sont des multinationales des domaines de la chimie et de l'énergie. Le projet vise ainsi à stocker de l'électricité décarbonée

sous forme d'un intermédiaire chimique, le méthanol, facilement valorisable en carburants ou en produits chimiques.

Le dioxyde de carbone peut également être hydrogéné en méthane (Eq. 9) par le biais de la réaction suivante, découverte en 1902 par Sabatier et Senderens [32] :



Mon travail de thèse est basé sur l'élaboration et le développement de systèmes catalytiques pour cette réaction. Cette dernière sera donc étudiée en détails dans la prochaine section de ce chapitre. Les raisons nous ayant conduit à travailler sur cette réaction et les procédés imaginés pour son application y seront également expliqués.

Cependant, il faut bien garder à l'esprit que la réaction d'hydrogénation optimale à considérer pour valoriser le dioxyde de carbone peut varier en fonction des conditions opératoires (type et pureté de l'alimentation, quantité de CO_2 à transformer, localisation géographique...) et des conditions réglementaires (quotas, taxes, incitations fiscales...). C'est pourquoi il est important d'étudier et d'améliorer chacune des voies précédemment mentionnées.

2. Méthanation de CO_2

2.1. Méthanation des CO_x au niveau industriel

Les réactions de méthanation des CO_x ont été découvertes en 1902 par Sabatier et Senderens [32]. Les équations de la méthanation de CO (Eq. 10) et de CO_2 (Eq. 9) sont les suivantes :



Au niveau industriel, la réaction de méthanation de CO est bien implantée contrairement à la réaction de méthanation de CO_2 . Elle est exploitée pour la purification des

gaz, en particulier dans les usines synthétisant de l'ammoniac ou de l'hydrogène, car le monoxyde de carbone est un poison pour les catalyseurs de ces procédés. Cette réaction a été largement examinée, en employant divers métaux, le ruthénium et le nickel étant les plus étudiés [33,34]. Elle n'est cependant pas très sélective en méthane et forme également des hydrocarbures plus longs, saturés et insaturés, notamment des C₂ et des C₃.

De nouvelles applications pour la méthanation sélective de CO (aux dépens de CO₂) sont actuellement étudiées afin d'éliminer le monoxyde de carbone présent dans des flux riches en hydrogène, utilisés ou générés dans d'autres procédés. Par exemple, les piles à combustibles de type PEM (Polymer Electrolyte Membrane), destinées à une application mobile, possèdent une anode très sensible à CO qui peut l'empoisonner même en étant présent à l'état de traces. Le flux d'hydrogène provenant industriellement du reformage de matières fossiles, contient 1 à 8% de CO et jusqu'à 20% de CO₂. Une unité de WGS permet de diminuer la quantité de CO à 0,5% puis une unité de PROX (Preferential Oxidation of CO to CO₂) la réduit à une concentration inférieure à 10 ppm. La méthanation sélective de CO pourrait être une alternative intéressante au PROX, car elle réduit le monoxyde de carbone avec l'hydrogène présent dans le gaz de reformage et ne requiert pas d'unité supplémentaire fournissant de l'oxygène pour l'étape d'oxydation propre au procédé PROX. Dans tous ces procédés, il est important de limiter la réaction de méthanation de CO₂ dont la présence n'est pas problématique, car cela engendre une consommation supplémentaire de H₂ non désirée. De nombreux travaux ont été effectués dans ce sens, et les catalyseurs à base de ruthénium sont les plus performants, supportés sur Al₂O₃ [35] ou TiO₂ [36]. La sélectivité de la méthanation de CO aux dépens de CO₂ est généralement attribuée au blocage des sites actifs par adsorption de CO, favorisée par une énergie d'adsorption supérieure comparée à celle de CO₂ [37]. Le nickel, métal de transition non-noble, est aussi actif et a été étudié sur divers supports dont ZrO₂ [36] et La₂O₃ [38]. A l'heure actuelle, l'utilisation de ce métal peut abaisser la concentration de CO à 20 ppm [36] mais la sélectivité en CO est encore insuffisante. Des progrès sont par conséquent encore nécessaires.

2.2. Le méthane

La méthanation de CO₂, dans le but de produire du méthane et non pas d'éliminer des CO_x, a été étudiée dans les années 1980 et a connu un renouveau avec les récentes préoccupations concernant les émissions de CO₂ et la hausse des prix des carburants.

Le méthane est le constituant majoritaire du gaz naturel, à hauteur de 50 à 60% dans les gisements fossiles. Sa teneur est supérieure à 90% lorsqu'il est injecté dans le réseau de distribution, après avoir été épuré (les 10% restants sont constitués par d'autres hydrocarbures, principalement de l'éthane, du propane et du butane). En 2007, le gaz naturel représentait la troisième source d'énergie la plus utilisée dans le monde (21%) après le pétrole (34%) et le charbon (27%) [4]. Il est, parmi ces trois sources d'énergie, la moins polluante puisque son utilisation ne produit que très peu de NO_x , pas de suies, de poussières ou d'oxydes de soufre, et ne laisse pas de cendres. Son utilisation entraîne également un avantage économique, puisque contrairement à une installation (centrale électrique) fonctionnant au charbon par exemple, certains dispositifs de dépollution coûteux liés aux composés mentionnés ne sont pas nécessaires pour les installations exploitant du gaz naturel. En outre, il ne rejette que 55 kg de CO_2 par GJ de chaleur générée (contre 75 et 100 pour le pétrole brut et le charbon respectivement). En plus de ces avantages économiques et environnementaux, il joue aussi un rôle géopolitique puisqu'il permet aux pays importateurs de diversifier leurs approvisionnements énergétiques. Pour toutes ces raisons, l'emploi de cette source d'énergie fossile est en constante expansion depuis quelques années au niveau industriel pour produire de la chaleur et de l'électricité, aux dépens du pétrole. Chez les particuliers, le gaz naturel est utilisé pour le chauffage, l'eau chaude et la cuisson des aliments. Plus récemment, il est également comprimé en bouteilles et sert de carburant pour les véhicules "GNV" (Gaz Naturel pour Véhicules), principalement au Pakistan, en Argentine, en Iran et au Brésil qui détiennent les 2/3 du parc de ce type d'engins. Les moteurs exploitant le GNV offrent un bon rendement énergétique et n'émettent pas d'oxydes de soufre, de particules ni de plomb.

Ainsi, la réaction de méthanation de CO_2 , outre la valorisation de CO_2 , permet de transformer un vecteur énergétique difficile à stocker et dont le transport est contraignant (H_2) en un composé énergétique facilement stockable, et qui peut être transporté et distribué sur des courtes ou longues distances (gazoducs, méthaniers) via un réseau d'infrastructures déjà mis en place.

2.3. La réaction de méthanation de CO₂

2.3.1. Raisons du choix de cette réaction et procédés visés

La réaction de méthanation de CO₂ est exothermique mais nécessite, comme les autres réactions catalytiques évoquées précédemment (section 1.4.2.), un apport énergétique important afin d'activer la molécule très stable de CO₂, et affiche de sérieuses limitations cinétiques. Ainsi, en dépit du fait que la réaction soit exothermique, la conversion catalytique augmente avec la température. Dans la littérature, la réaction est généralement effectuée dans une gamme de température allant de 100 à 500 °C [39-41].

Il est important de signaler que la méthanation de CO₂ reste la réaction d'hydrogénation de cette molécule la plus avantageuse du point de vue thermodynamique, par rapport à la production d'autres hydrocarbures ou d'alcools [42]. En effet, les calculs thermodynamiques donnent une conversion théorique de 100% jusqu'à 150 °C et de 83% à 400 °C. Les meilleurs systèmes catalytiques répertoriés dans la littérature, à base de ruthénium [41] ou fortement chargé en nickel [40], permettent d'atteindre des conversions de CO₂ de 88% à 350 °C et de 82% à 300 °C respectivement, proches de la barrière thermodynamique. De plus, cette réaction présente l'avantage de s'effectuer à pression atmosphérique.

Les réactions secondaires pouvant intervenir sont le RWGS (Eq. 2) produisant CO, et des réactions de croissance de chaîne formant des alcanes plus longs (Eq. 11) ou des alcènes (Eq. 12). Cependant, la sélectivité en CH₄ est presque exclusive pour les systèmes catalytiques les plus performants.



La faisabilité technique de produire du méthane par hydrogénation catalytique de CO₂ en utilisant de l'hydrogène produit par électrolyse de l'eau, l'électricité requise provenant de l'énergie solaire, a été démontrée par une unité pilote de recherche aux Etats-Unis (Desert Research Institute) et une plus importante au Japon (Tohoku Institute of Technology, Sendai, British Petroleum). L'unité pilote de Tohoku, construit en 2003, permet la production de 1000 L.h⁻¹ de méthane. Les catalyseurs employés, à base de Ni/ZrO₂ [43], sont sélectifs à près

de 99% en méthane et sont résistants aux composés soufrés. Cependant, le prix de ce méthane synthétique est trois fois supérieur à celui du méthane directement extrait du sol. Le coût de production d'électricité par les énergies solaire ou éolienne, et le coût de synthèse de l'hydrogène par électrolyse constituent les verrous économiques à ce type de procédé. Il est cependant intéressant de noter que le coût de l'électricité provenant des énergies renouvelables sera amené à diminuer avec le développement de ces technologies, comme dit précédemment.

Le projet dénommé CO2RRECT (CO₂-Reaction using Regenerative Energies and Catalytic Technologies) a été lancé en Allemagne en 2010, avec pour objectif de produire du méthane ou des intermédiaires chimiques comme l'acide formique, à partir du dioxyde de carbone. Ce projet, dont le groupe Bayer a été l'initiateur, est majoritairement financé par le gouvernement allemand. D'autres grands groupes industriels opérant dans les domaines de l'énergie et de la chimie tels que RWE et Siemens ainsi qu'une dizaine de partenaires académiques allemands sont impliqués dans ce projet. L'hydrogène requis doit être obtenu par électrolyse de l'eau, l'électricité étant issue d'énergies renouvelables (éolien ou solaire).

Rihko-Struckmann et al. [18,44] ont comparé le rendement exergétique global des procédés produisant du méthanol et du méthane à partir de CO₂. Ainsi, pour le méthane par exemple, les étapes de compression, de réaction, de séparation et de purification sont incluses dans la simulation, basée sur des données expérimentales issues de la littérature. L'étude conclut que la réaction de méthanation dispose d'un rendement exergétique supérieur à celui associé à la réaction formant du méthanol. Cependant, il apparaît que l'énergie nécessaire au stockage du méthane constitue une part importante de la demande énergétique globale du procédé de méthanation. Il est donc préférable que le méthane soit consommé rapidement après sa synthèse. De son côté, le méthanol s'avère plus adéquat pour stocker l'énergie.

Dans ce travail, la réaction de méthanation de CO₂ sera envisagée dans deux procédés distincts (chapitre IV), respectant la condition impérative permettant la viabilité économique et environnementale du projet : la production de l'hydrogène à partir d'énergies décarbonées.

Le premier suit la stratégie déjà adoptée par le projet CO2RRECT et les unités pilotes américaines et japonaises évoquées précédemment. Il consiste à utiliser l'électricité produite par les énergies décarbonées telles que l'éolien, le solaire ou le nucléaire. A la différence que l'objectif serait de mettre au point un procédé discontinu de production d'hydrogène (et donc de méthane). Ainsi, il pourrait être exclusivement alimenté par les énergies renouvelables dont la production d'électricité est variable. Il pourrait également être alimenté par les

centrales nucléaires, en ne s'enclenchant que lors des creux de consommation, lorsque l'électricité est produite en excès. L'opération deviendrait alors nettement plus avantageuse d'un point de vue économique.

Le deuxième consiste à utiliser des mélanges de gaz issus de la vapogazéification de la biomasse (contenant notamment CO_2 , CO et H_2) comme alimentation pour produire CH_4 . Ainsi, un flux de réactifs composé de 52% de H_2 , 31% de CO et 17% de CO_2 sera étudié dans cette réaction. Etant donné les conditions réactionnelles de la méthanation de CO_2 (température, pression) et le fort coût de stockage du méthane, cette réaction peut effectivement être envisagée dans des procédés avec des unités de petites tailles, dans lesquels le méthane produit serait consommé rapidement. Ceci serait en total accord avec un essor local inhérent à l'utilisation de biomasse en terme de développement durable. L'intérêt majeur de ce procédé consiste à utiliser de l'hydrogène provenant directement du flux d'alimentation, sans avoir à le produire.

Au cours de ces dernières décennies, la réaction de méthanation de CO_2 a fait l'objet d'études qui ont évalué divers paramètres. Dans les prochaines sections, les principaux résultats concernant l'effet de la phase active, l'effet du support, la cinétique et le mécanisme réactionnel seront présentés.

2.3.2. Effet de la phase active

Les performances de systèmes catalytiques à base de divers métaux nobles tels que le ruthénium, le rhodium, le platine, ou le palladium dispersés sur des supports de type oxydes, tels que Al_2O_3 , CeO_2 ou TiO_2 [35,45-47] ont été examinées dans la réaction de méthanation de CO_2 . Ces travaux démontrent que pour l'ensemble de ces métaux, la production d'hydrocarbures autres que le méthane est négligeable, mais que des quantités variables de CO sont formées par la réaction de RWGS. Elles dépendent principalement de la nature de la phase active, mais aussi de la température de réaction. Ainsi, il est communément observé que le rhodium et le ruthénium sont de meilleurs catalyseurs de méthanation comparés au palladium et au platine qui ont tendance à favoriser le RWGS. Ceci dit, ces métaux sont onéreux, c'est pourquoi de nombreuses études ont également été menées sur d'autres métaux, plus économiques et donc plus intéressants d'un point de vue industriel.

Weatherbee et al. [48] ont étudié l'activité de métaux comme le cobalt, le nickel et le fer supportés sur SiO_2 et l'ont comparée avec celle du ruthénium. Dans leurs conditions, l'activité spécifique décroît dans l'ordre suivant : $\text{Co} > \text{Ru} > \text{Ni} > \text{Fe}$. Ainsi, le fer présente une faible activité en méthanation de CO_2 . Par contre, le ruthénium possède la meilleure sélectivité en méthane qui décroît dans l'ordre : $\text{Ru} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Fe}$. Le fer forme majoritairement CO , alors que le nickel et le cobalt le produisent dans des quantités relativement importantes. De plus, des hydrocarbures allant du C_2 au C_5 sont produits de manière non-négligeable sur les systèmes contenant du cobalt et, plus encore sur ceux chargés en fer. En effet, ces deux métaux sont bien connus pour leur capacité à permettre une croissance de chaîne carbonée, notamment le fer. Ils sont d'ailleurs utilisés comme phase active dans la réaction de Fischer-Tropsch à partir de CO_2/H_2 (section 1.4.2.).

Ces résultats sont en accord avec les travaux récents menés par Sharma et al. [41] qui ont étudié le cobalt, le nickel, le palladium et le ruthénium supportés sur CeO_2 pour la réaction de méthanation de CO_2 . En effet, les mêmes conclusions générales sont données, et le palladium ne produit que du monoxyde de carbone.

Ainsi, les catalyseurs les plus communément employés sont à base de ruthénium, de rhodium ou de nickel.

2.3.3. Effet du support

Solymosi et al. [49] ont étudié des catalyseurs à base de rhodium sur différents supports (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2) dans la réaction de méthanation de CO_2 . Un effet du support est constaté, donnant l'ordre de performance suivant : $\text{TiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$. Les auteurs suggèrent que ces différences d'activité sont liées aux interactions électroniques entre le rhodium et l'oxyde, influençant les liaisons des espèces chimisorbées avec le support et donc leur réactivité. Ainsi, plus cette interaction est forte, plus l'activité spécifique du matériau serait importante.

Une étude similaire a été réalisée par Vance et al. [50], avec des catalyseurs à base de nickel supporté sur les mêmes oxydes que précédemment. Les résultats observés et les explications avancées sont les mêmes. De plus, ils constatent que la sélectivité pour le méthane augmente de paire avec la conversion de CO_2 .

Trovarelli et al. [47] ont comparé les systèmes catalytiques Rh-TiO_2 et $\text{Rh-Nb}_2\text{O}_5$, qui présentent tous les deux de fortes interactions métal-support. Par contre, ils ont mis en avant

que le dioxyde de carbone et l'eau, formée au cours de la réaction, détruisent progressivement cette propriété particulière pour Rh-Nb₂O₅. Au contraire, cette dernière est conservée pour le système Ru-TiO₂ au cours d'un test de longue durée, via la présence de l'hydrogène qui limite le processus d'oxydation opéré par les deux molécules mentionnées.

2.3.4. Etudes cinétiques et mécanistiques

De nombreuses études cinétiques et mécanistiques ont été effectuées concernant les réactions d'hydrogénation des CO_x en méthane, mais les informations tirées sont très controversées et semblent dépendre du système catalytique et des conditions étudiées.

La plupart des contributions scientifiques suggèrent que CO est un intermédiaire réactionnel dans la réaction de méthanation de CO₂. Dans ces travaux, il est généralement admis, et parfois démontré, que CO₂ suit le même chemin réactionnel que CO, avec une étape préalable de dissociation de CO₂ en CO et O [34,46,49,51-56]. Un mécanisme distinct est également proposé pour former l'intermédiaire CO [41,57-61].

Lorsque la dissociation de CO₂ est considérée, différents mécanismes expliquant l'hydrogénation de CO en CH₄ sont reportés. En général, la dissociation de la liaison C≡O en C et en O est évoquée [34,46,53,55,56]. Une partie du carbone formé serait actif et pourrait être hydrogéné en CH₄ tandis qu'une autre partie, inactive, désactiverait progressivement le catalyseur. De plus, la réactivité de ce carbone diminuerait lorsque le laps de temps entre sa formation et son hydrogénation augmente. D'un autre côté, Fisher et al. [54] proposent un mécanisme passant par la formation de formaldéhyde à partir de CO. Solymosi et al. [49] et Marwood et al. [58] suggèrent que la formation de CO à partir de CO₂ passe par des espèces de surface de type carbonates et formiates.

Peu de contributions proposent un mécanisme ne passant pas par CO comme intermédiaire. Sharma et al. [41] arrivent à cette conclusion pour des systèmes Ru-CeO₂ car ces-derniers se révèlent inactifs pour la méthanation de CO, mais ils ne proposent aucun mécanisme. Gao et al. [60] proposent la formation de formiates comme espèce intermédiaire préalablement à l'obtention de CH₄ mais leur hypothèse n'est basée ni sur une étude cinétique, ni sur une étude des espèces de surface formées au cours de la réaction. Ibraeva et al. [59] ont mené une étude cinétique sur des catalyseurs de type Ni-Al₂O₃/CaO et ils suggèrent un mécanisme passant par des espèces formiates, hydrogénées en formyles puis en méthane. Enfin, Kim et al. [61] ont effectué des calculs DFT sur des systèmes Pd-MgO/SiO₂. Ils

proposent un mécanisme réactionnel initié par l'adsorption de CO_2 sur MgO pour former des carbonates de type monodenté successivement hydrogénés en hydrogénocarbonates, en formiates, en formaldéhyde, et enfin en méthane.

Dans la plupart de ces travaux, les études se font à basse température ($<250\text{ }^\circ\text{C}$) et traitent de systèmes où CO_2 s'adsorbe sur les sites métalliques. Or, cette adsorption est également possible sur un support de type CeO_2 comme le montrent Leitenburg et al. [46] et Sharma et al [41]. Les oxydes mixtes de cériine-zircone devraient donc également être capables d'activer le dioxyde de carbone et de jouer un rôle dans le mécanisme réactionnel de la méthanation de CO_2 . Leurs propriétés redox, supérieures à celles de la cériine, devraient permettre de faciliter cette activation. C'est pourquoi ces oxydes mixtes ont été choisis comme support de nos systèmes catalytiques, dont la plupart seront à base de nickel. Les propriétés et les caractéristiques de ces matériaux seront discutées dans la prochaine section.

3. Oxydes mixtes cériine-zircone

3.1. Généralités sur la structure fluorite et l'oxyde de cérium

La fluorine est une espèce minérale composée de fluorure de calcium (CaF_2) avec des traces d'autres composés comme l'yttrium, le cérium, le silicium ou encore le fer.

La cériine, ou oxyde de cérium, notée CeO_2 , adopte une structure de type fluorite qui correspond à un remplissage d'une structure hôte. Ainsi, les anions O^{2-} constituent un réseau cubique simple dans lequel les cations Ce^{4+} occupent la moitié des sites cubiques. Les cations et les anions ont à peu près la même taille. Une autre vision tout à fait équivalente consiste à inverser les rôles des cations et des anions, et de considérer que les cations Ce^{4+} forment un réseau hôte cubique à faces centrées et les anions O^{2-} occupent tous les sites tétraédriques (Figure A5). La structure fluorite peut être assimilée à deux sous-réseaux : les cations Ce^{4+} forment un sous-réseau cubique à faces centrées et les anions O^{2-} forment un sous-réseau cubique primitif.

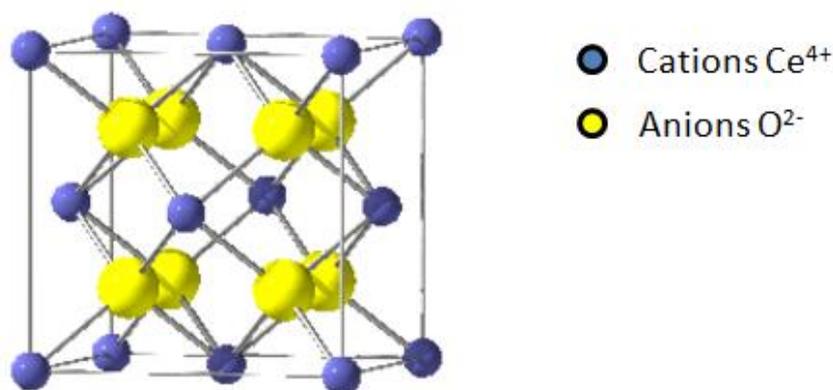


Figure A5 : Structure fluorite de la cériine.

La cériine possède d'intéressantes propriétés redox, dues à une très bonne capacité de stockage d'oxygène ou "OSC" (Oxygen Storage Capacity). Cette caractéristique est liée à la capacité du matériau à échanger de l'oxygène, de manière réversible, avec le milieu. On parle aussi de mobilité d'oxygène. Ainsi, la cériine peut capter de l'oxygène en milieu oxydant et le restituer en milieu réducteur. Ce processus peut être représenté par l'équation suivante :



3.2. Oxydes mixtes de cériine-zircone (CZ)

Il a expérimentalement été établi que le taux de réduction des cations Ce^{4+} en Ce^{3+} est fortement augmenté lorsqu'une quantité x d'oxyde de zirconium ou zircone, notée ZrO_2 , est mélangée à CeO_2 pour former une solution solide de l'oxyde mixte cériine-zircone de composition $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ [62-63], dont un exemple de structure est présenté dans la Figure A6. En effet, une substitution partielle des cations Ce^{4+} par des Zr^{4+} de tailles plus petites (0,97 et 0,84 Å respectivement, dans une coordination cubique), permet d'augmenter la capacité de stockage d'oxygène du matériau en réduisant l'énergie nécessaire à la réduction de Ce^{4+} en Ce^{3+} , et en préservant les lacunes d'oxygène. De plus, cette substitution partielle entraîne une amélioration de la résistance thermique du matériau. C'est pourquoi les oxydes mixtes de type cériine-zircone ont fait l'objet de nombreuses recherches ces dernières décennies, notamment pour des applications dans le domaine de la dépollution automobile (pots catalytiques "trois voies" pour les moteurs à essence) [64].

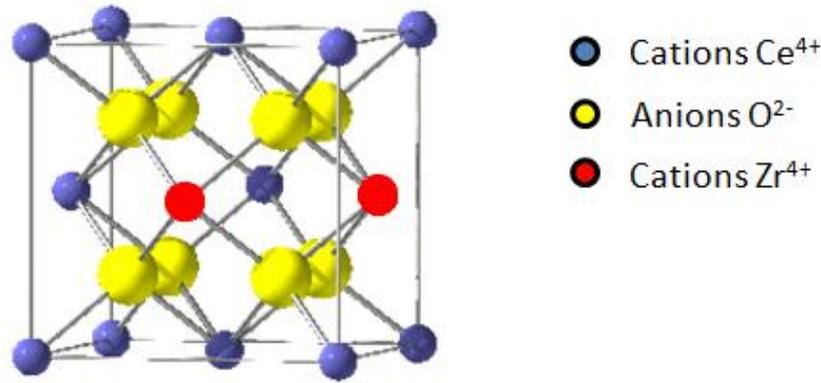


Figure A6: Exemple de structure de type cérine-zircone de composition $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$.

Lorsque l'oxyde mixte $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ est réduit, certains cations Ce^{4+} se réduisent en Ce^{3+} . Pour compenser ce changement d'état électronique et maintenir une neutralité de la structure, une lacune d'oxygène se forme (via le départ d'un anion O^{2-}).

Le diagramme de phases de l'oxyde mixte $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ présente trois types de phases : cubique (c), monoclinique (m) et tétragonale (t). La première et la troisième de ces phases se forment, respectivement, lorsque l'oxyde mixte est fortement chargé en cérium ($x \leq 0,15$) ou en zirconium ($x \geq 0,85$). Pour des compositions intermédiaires, la structure adopte la phase monoclinique.

3.3. Dopage des oxydes mixtes CZ

De nombreuses recherches sont menées dans le but d'améliorer d'avantage la mobilité d'oxygène dans la structure de la cérine-zircone, et donc ses propriétés redox. Une des stratégies consiste à doper l'oxyde mixte avec un cation de valence inférieure, généralement un cation divalent ou trivalent (Figure A7). Dans la littérature, de nombreux travaux ont ainsi étudié la substitution partielle de cations hôtes de zirconium (Zr^{4+}) par des cations de divers éléments chimiques tels que l'yttrium (Y^{3+}) [65] et le praséodyme (Pr^{3+}) [66] notamment, mais aussi le cuivre (Cu^{2+}) [67], le fer (Fe^{3+}) [68], le cobalt (Co^{2+}) [69], le calcium (Ca^{2+}) [70] ou encore le lanthane (La^{3+}) [71]. Afin de compenser les charges manquantes, des lacunes d'oxygène sont alors créées dans le matériau. Cela a pour conséquence une augmentation de la conductivité ionique du système et favorise sa réductibilité [72]. Balducci et al. [73] ont effectué des calculs pour étudier le procédé de réduction de $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ sur des oxydes CeO_2 dopés avec de nombreux cations divalents ou trivalents. Ils concluent que la réductibilité de la

cérine augmente avec sa teneur en cation dopant, et qu'elle est plus prononcée pour des dopants divalents. De plus, l'insertion de ces cations dans la structure de la CZ permet également de favoriser l'interaction métal-support, dont l'effet bénéfique pour la réaction de méthanation de CO_2 a été discuté dans la section 2.3.3..

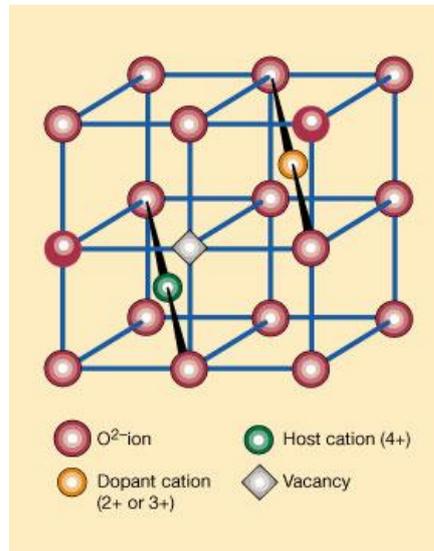


Figure A7 : Comportement d'un oxyde mixte de cérine-zircone sous l'effet d'un dopant [74].

3.4. Applications des CZ en catalyse

Les catalyseurs à base d'oxydes mixtes de cérine-zircone possèdent une grande variété d'applications catalytiques de part leurs importantes propriétés redox (dus à une capacité élevée de stockage d'oxygène), leur stabilité thermique et leur capacité à favoriser la dispersion des métaux nobles à leur surface. Ils sont principalement utilisés dans les pots catalytiques trois voies pour les voitures à essence (ou au gaz naturel) [64,75,76]. En effet, les propriétés d'OSC de l'oxyde mixte confèrent au catalyseur la possibilité d'oxyder les hydrocarbures imbrûlés et CO en CO_2 (milieu oxydant) aussi bien que de réduire les NO_x en N_2 (milieu réducteur). Ils sont également étudiés pour la production d'hydrogène ou de gaz de synthèse dans des réactions de reformage [77-78] et d'oxydation partielle [78-79] d'hydrocarbures et de composés oxygénés (notamment du méthane et de l'éthanol). Dans la réaction de reformage du méthane, la formation de carbone par décomposition du méthane et/ou par la réaction de Boudouard à la surface du catalyseur entraîne sa désactivation. L'utilisation d'un oxyde doté d'une forte mobilité d'oxygène, comme CZ, permet de limiter ce dépôt de carbone en l'oxydant en CO_2 , et d'améliorer la stabilité du catalyseur.

4. Objectifs du travail

L'objectif principal de ce projet de recherche consiste à développer un système catalytique compétitif en termes de performance et de coût de production pour la réaction de méthanation de CO_2 , par rapport aux matériaux répertoriés dans la littérature. L'étude se focalisera sur l'utilisation de systèmes catalytiques de type $\text{Ni-Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ qui n'ont jamais été employés pour cette réaction. Par l'intermédiaire de ses importantes propriétés redox, l'oxyde mixte CZ devrait favoriser l'activation de CO_2 et pourrait également améliorer la stabilité du catalyseur en limitant le dépôt de carbone par oxydation de ce dernier en CO_2 .

La synthèse des catalyseurs sera réalisée par une méthode pseudo sol-gel, permettant une bonne dispersion du métal à la surface de l'oxyde mixte CZ ainsi que l'intégration de cations dans la structure de ce dernier, favorisant ainsi l'interaction métal-support. La voie de préparation par imprégnation sera également étudiée pour comparer les résultats.

Les matériaux seront caractérisés par diverses techniques afin de vérifier leur structure et leur composition, ainsi que d'étudier leurs propriétés redox et structurales (Chapitre II). D'autres supports de type oxydes seront préparés pour les comparer à l'oxyde mixte de CZ.

Des essais préliminaires seront réalisés afin de mettre au point le traitement des catalyseurs Ni-CZ ainsi que les paramètres réactionnels dans lesquels les tests catalytiques seront effectués.

Les performances catalytiques des systèmes Ni-CZ seront alors évaluées (Chapitre III) et reliées aux propriétés intrinsèques des matériaux pour tenter d'améliorer ces derniers.

Le système catalytique le plus compétitif sera alors testé dans des conditions réactionnelles différentes (Chapitre IV). Le but sera d'évaluer ses performances dans deux procédés distincts : l'exploitation d'hydrogène fourni par électrolyse, l'électricité provenant de sources d'énergies décarbonées (solaire, éolien, hydraulique, nucléaire) ou l'utilisation de mélanges gazeux obtenus par vapogazéification de la biomasse. Ainsi, les effets de la pression, de la proportion H_2/CO_2 dans le flux entrant et de la présence de CO , H_2O ou CH_4 parmi les réactifs seront analysés.

Enfin, une étude par spectroscopie infrarouge permettra d'étudier les espèces formées à la surface d'un système catalytique de type 5Ni-CZ. Un mécanisme réactionnel sera proposé et discuté sur la base des résultats obtenus.

Références bibliographiques

- [1] *CO₂ emissions from fuel combustion Highlights* (2010 Edition), International Energy Agency.
- [2] G. Marland, T.A. Boden, R.J. Andres, *Global, Regional, and National CO₂ Emissions, in Trends: A Compendium of Data on Global Change*, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, 2007.
- [3] *2010 Survey of Energy Resources*, World Energy Council, p.13.
- [4] *BP Statistical Review of World Energy* (2009), IEA Key Energy Statistics.
- [5] K. Damen, M. van Troost, A. Faaij, W. Turkenburg, *Prog. Energy Combust. Sci.* 32 (2006) 215-246.
- [6] S. Bachu, *Prog. Energy Combust. Sci.* 34 (2008) 254-273.
- [7] V. Manovic, E.J. Anthony, *J. Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 7117-7122.
- [8] *CO₂ capture and storage: The IFP-steered European Castor project is a tremendous success*, IFP Energies Nouvelles.
- [9] M. Jacquemin, A. Beuls, P. Ruiz, *Catal. Today* 157 (2010) 462-466.
- [10] L.H. Dubois, G.A. Samorjai, *Surf. Sci.* 128 (1983) 231-235.
- [11] I. Omae, *Catal. Today* 115 (2006) 33-52.
- [12] M. Aresta, E. Quaranta, *Chem. Tech.* 27 (1997) 32.
- [13] P.G. Jessop, T. Ykariya, R. Noyori, *Chem. Rev.* 95 (1995) 259-272.
- [14] D.J. Darensbourg, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2388-2410.
- [15] H. Noda, S. Ikeda, Y. Oda, K. Imai, M. Maeda, K. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 63 (1990) 2459-2462.
- [16] J.P. Collin, J.P. Sauvage, *Coord. Chem. Rev.* 93 (1989) 245-268.
- [17] B. Wang, Y. Li, N. Wu, C.Q. Lan, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 79 (2008) 707-718.
- [18] L.K. Rihko-Struckmann, A. Peschel, R. Hanke-Rauschenbach, K. Sundmacher, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 11073-11078.
- [19] J.R. Rostrup-Nielsen, J.H.B. Hansen, *J. Catal.* 144 (1993) 38-49.
- [20] A. Erdöhelyi, J. Cserényi, F. Solymosi, *J. Catal.* 141 (1993) 287-299.
- [21] F. Yagi, S. Hodoshima, S.I. Wakamatsu, R. Kanai, K. Kawazuishi, Y. Suehiro, M. Shimura, *Studies Surface Science and Catal. Natural Gas Conversion VIII*, vol. 167, Elsevier, Amsterdam, 2007, p.385.

- [22] S. Corthals, J. Nederkassel, J. Geboers, H.D. Winne, J.V. Noyen, B. Moens, B. Sels, P. Jacobs, *Catal. Today*, 138 (2008) 28-32.
- [23] R.W. Dorner, D.R. Hardy, F.W. Williams, H.D. Willauer, *Appl. Catal. A* 373 (2010) 112-121.
- [24] R.W. Dorner, D.R. Hardy, F.W. Williams, B.H. Davis, H.D. Willauer, *Energy Fuels* 23 (2009) 4190-4195.
- [25] T. Riedel, G. Schaub, K.W. Jun, K.W. Lee, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 1355-1363.
- [26] J.C.J. Bart, R.P.A. Sneeden, *Catal. Today* 2 (1987) 1-124.
- [27] M. Lachowska, J. Skrzypek, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 153 (2004) 173-176.
- [28] C. Yang, Z. Ma, N. Zhao, W. Wei, T. Hu, Y. Sun, *Catal. Today* 115 (2006) 222-227.
- [29] N. Tsubaki, M. Ito, K. Fujimoto, *J. Catal.* 197 (2001) 224-227.
- [30] M. Kilo, J. Weigel, A. Wokaun, R.A. Koepfel, A. Stoeckli, A. Baiker, *J. Mol. Catal. A* 126 (1997) 169-184.
- [31] F. Arena, K. Barbera, G. Italiano, G. Bonura, L. Spadaro, F. Frusteri, *J. Catal.* 249 (2007) 185-194.
- [32] P. Sabatier, J.B. Senderens, *C. R. Acad. Sci.* 134 (1902) 514.
- [33] S.I. Fujita, N. Takezawa, *Chem. Eng. J.* 68 (1997) 63-68.
- [34] S.I. Fujita, M. Nakamura, T. Doi, N. Takezawa, *Appl. Catal. A* 104 (1993) 87-100.
- [35] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Appl. Catal. A* 344 (2008) 45-54.
- [36] S. Takenaka, T. Shimizu, K. Otsuka, *Int. J. Hydr. Energy* 29 (2004) 1065-1073.
- [37] T. Inui, M. Funabiki, Y. Takegami, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 19 (1980) 385-388.
- [38] M. Choudhury, S. Ahmed, M. Shalabi, T. Inui, *Appl. Catal. A* 314 (2006) 47-53.
- [39] R. Spinicci, A. Tofanari, *Appl. Catal.* 41 (1988) 241-252.
- [40] M. Yamasaki, M. Komori, E. Akiyama, H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami, K. Hashimoto, *Mat. Sci. Eng. A* 267 (1999) 220-226.
- [41] S. Sharma, Z. Hu, P. Zhang, E.W. McFarland, H. Metiu, *J. Catal.* 278 (2011) 297-309.
- [42] T. Inui, T. Takeguchi, *Catal. Today* 10 (1991) 95-106.
- [43] K. Hashimoto, N. Kumagai, K. Izumiya, Z. Kato, *Mat. Sci. Eng.* 19 (2011) DOI: 10.1088/1757-899X/19/1/012002.
- [44] A. Zinser, L.K. Rihko-Struckmann, K. Sundmacher, ICCDU XI Congress, Dijon, France, 2011.
- [45] F. Solymosi, A. Erdöhelyi, *J. Mol. Catal.* 8 (1980) 471-474.
- [46] C. de Leitenburg, A. Trovarelli, J. Kaspar, *J. Catal.* 166 (1997) 98-107.

- [47] A. Trovarelli, C. Mustazza, G. Dolcetti, J. Kaspar, M. Graziani, *Appl. Catal.* 65 (1990) 129-142.
- [48] G.D. Weatherbee, C.H. Bartholomew, *J. Catal.* 87 (1984) 352-364.
- [49] F. Solymosi, A. Erdöhelyi, T. Bansagi, *J. Catal.* 68 (1981) 371-382.
- [50] C.K. Vance, C.H. Bartholomew, *Appl. Catal.* 7 (1983) 169-177.
- [51] J.L. Falconer, A.E. Zabli, *J. Catal.* 62 (1980) 280-285.
- [52] E. Zagli, J.L. Falconer, *J. Catal.* 69 (1981) 1-8.
- [53] G.D. Weatherbee, C.H. Bartholomew, *J. Catal.* 77 (1982) 460-472.
- [54] I.A. Fisher, A.T. Bell, *J. Catal.* 162 (1996) 54-65.
- [55] N.M. Gupta, V.S. Kamble, K. Annaji Rao, R.M. Iyer, *J. Catal.* 60 (1979) 57-67.
- [56] A. Beuls, C. Swalus, M. Jacquemin, G. Heyen, A. Karelavic, P. Ruiz, *Appl. Catal. B* (2011) DOI: 10.1016/j.apcatb.2011.02.033.
- [57] J.G. Highfield, P.K. Ruterana, R. Thampi, M. Graetzel, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 48 (1989) 469-479.
- [58] M. Marwood, R. Doepper, A. Renken, *Appl. Catal. A* 151 (1997) 223-246.
- [59] Z.A. Ibraeva, N.V. Nekrasov, B.S. Gudkov, V.I. Yakerson, Z.T. Beisembaeva, E.Z. Golosman, S.L. Kiperman, *Theoret. Exp. Chem.* 26 (1990) 620-624.
- [60] J. Gao, L.S. Jia, W.P. Fang, Q.B. Li, S. Hao, *J. Fuel Chem. Technol.* 37 (2009) 573-577.
- [61] H.Y. Kim, H.M. Lee, J.N. Park, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 7128-7131.
- [62] J. Kaspar, P. Fornasiero, M. Graziani, *Catal. Today* 50 (1999) 285-298.
- [63] M. Daturi, N. Bion, J. Saussey, J.C. Lavalley, C. Hedouin, T. Seguelong, G. Blanchard, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 252-255.
- [64] J. Kaspar, P. Fornasiero, N. Hickey, *Catal. Today* 77 (2003) 419-449.
- [65] L.N. Ikryannikova, A.A. Aksenov, G.L. Markaryan, G.P. Murav'eva, B.G. Kostyuk, A.N. Kharlanov, E.V. Lunina, *Appl. Catal. A* 210 (2001) 225-235.
- [66] S. Rossignol, C. Descorme, C. Kappenstein, D. Duprez, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 2587-2592.
- [67] P.G. Harrison, I.K. Ball, W. Azelee, W. Daniell, D. Goldfarb, *Chem. Mater.* 12 (2000) 3715-3725.
- [68] R. Nedyalkova, D. Niznansky, A.C. Roger, *Catal. Commun.* 10 (2009) 1875-1880.
- [69] E. Ambroise, C. Courson, A.C. Roger, A. Kiennemann, G. Blanchard, S. Rousseau, X. Carrier, E. Marceau, C. La Fontaine, F. Villain, *Catal. Today* 154 (2010) 133-141.
- [70] L. Sronek, J. Majimel, Y. Kihn, Y. Montardi, A. Tressaud, M. Feist, C. Legein, J.-Y. Buzaré, M. Body, A. Demourgues, *Chem. Mater.* 19 (2007) 5110-5121.

- [71] F. Deganello, A. Martorana, *J. Solid State Chem.* 163 (2002) 527-533.
- [72] D. Terribile, A. Trovarelli, C. de Leitenburg, A. Primavera, G. Dolcetti, *Catal. Today* 47 (1999) 133-140.
- [73] G. Balducci, M.S. Islam, J. Kaspar, P. Fornasiero, M. Graziani, *Chem. Mater.* 15 (2003) 3781-3785.
- [74] J.B. Goodenough, *Nature* 404 (2000) 821-823.
- [75] M. Fernandez-Garcia, A. Martinez-Arias, A. Iglesias-Juez, A.B. Hungria, J.A. Anderson, J.C. Conesa, J. Soria, *Appl. Catal. B* 31 (2001) 39-50.
- [76] M. Haneda, K. Shinoda, A. Nagane, O. Houshito, H. Takagi, Y. Nakahara, H. Hiroe, T. Fujitani, H. Hamada, *J. Catal.* 259 (2008) 223-231.
- [77] M.H. Youn, J.G. Seo, K.M. Cho, S. Park, D.R. Park, J.C. Jung, I.K. Song, *Int. J. Hydr. Energy* 33 (2008) 5052-5059.
- [78] S.M. de Lima, I.O. da Cruz, G. Jacobs, B.H. Davis, L.V. Mattos, F.B. Noronha, *J. Catal.* 257 (2008) 356-368.
- [79] P.P. Silva, F.A. Silva, L.S. Portela, L.V. Mattos, F.B. Noronha, C.E. Hori, *Catal. Today* 107 (2005) 734-740.

CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET **CARACTÉRISATIONS** **DES CATALYSEURS**

De par leurs importantes propriétés redox, les oxydes mixtes de cérium-zircone (CZ) doivent être capables d'activer le dioxyde de carbone. De ce fait, ils ont été sélectionnés comme supports de catalyseurs à évaluer dans la réaction de méthanation de CO₂. Le nickel constituera la phase active du système catalytique. Des catalyseurs bimétalliques contenant du rhodium, du ruthénium ou du cobalt seront également synthétisés afin d'évaluer les interactions créées entre ces métaux et leurs effets en catalyse.

Les oxydes mixtes de cérium-zircone peuvent être préparés dans une large gamme de composition [1-2]. Trois catégories de CZ seront étudiées : une riche en cérium (80% de CeO₂ et 20% de ZrO₂, en masse), une stœchiométrique (60% de CeO₂ et 40% de ZrO₂, en masse) et une riche en zirconium (20% de CeO₂ et 80% de ZrO₂, en masse). Dans l'intégralité de ce document, les catalyseurs seront désignés selon la dénomination suivante : xNi-yM(C-Z) où x et y font respectivement référence au pourcentage massique de nickel et d'un deuxième métal qui peut être du rhodium, du ruthénium ou du cobalt. D'autre part, (C-Z) évoque le rapport massique CeO₂/ZrO₂ (C/Z) du support. Ainsi, les trois types de CZ mentionnés correspondent aux systèmes suivants :

- L'oxyde mixte noté (80-20) de composition molaire Ce_{0,72}Zr_{0,28}O₂
- L'oxyde mixte noté (60-40) de composition molaire Ce_{0,50}Zr_{0,50}O₂
- L'oxyde mixte noté (20-80) de composition molaire Ce_{0,14}Zr_{0,86}O₂

Le choix de la méthode de synthèse est d'un intérêt certain pour une application catalytique précise puisqu'il influence considérablement les propriétés physico-chimiques des

matériaux formés, même si ces-derniers possèdent une composition identique. En effet, des paramètres importants comme la cristallinité, l'homogénéité, la morphologie, l'interaction métal-support ou encore la dispersion peuvent être modifiés. Deux procédures de synthèse distinctes seront donc étudiées. Une première par voie pseudo sol-gel au cours de laquelle le nickel est directement introduit avec les autres constituants lors de la phase de préparation et une deuxième par imprégnation pour laquelle le nickel est imprégné sur un support de type CZ préalablement préparé. Les solides seront ensuite caractérisés par diverses techniques et leur réactivité sera évaluée dans la réaction de production de CH_4 à partir de CO_2 . Ces résultats seront confrontés aux caractéristiques et aux propriétés de ces catalyseurs (chapitre III).

1. Méthodes de préparation des catalyseurs

1.1. Préparation par méthode pseudo sol-gel

La méthode pseudo sol-gel, dite "des résines", est basée sur la formation en solution puis la décomposition de précurseurs métalliques mixtes. Les précurseurs les plus communément employés sont les citrates ou les propionates [3]. Cette méthode, comme la co-précipitation [4], s'opère dans des conditions relativement douces et implique une phase liquide, permettant l'obtention de solutions solides, plus homogènes que les CZ préparées par d'autres voies telles que les procédures par combustion [5] ou chammotage-broyage [6] qui nécessitent des hautes températures et d'importantes quantités énergétiques. De plus, la méthode "des propionates" présente l'avantage de rester valable pour une grande variété de sels de départ. Ces raisons ont conduit notre équipe à développer cette voie de synthèse (Figure B1) et à l'explorer lors de travaux précédents pour préparer divers matériaux possédant des structures définies [7-12].

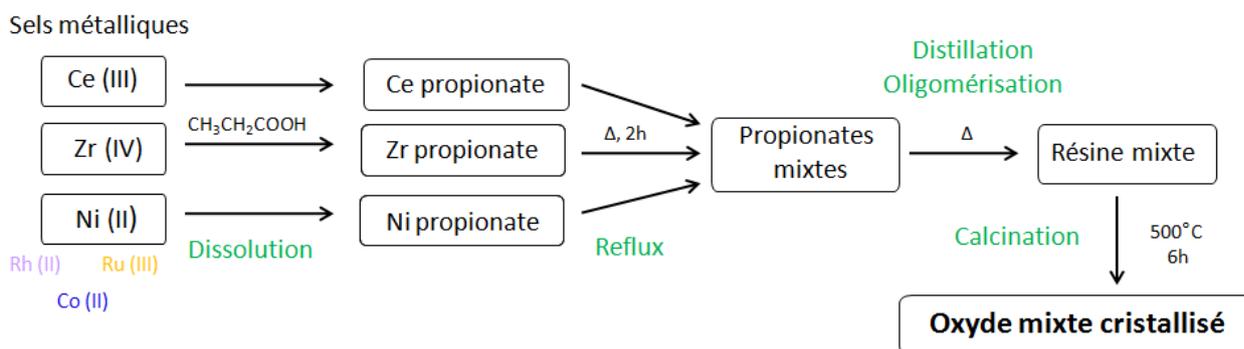


Figure B1 : Procédure de préparation des oxydes mixtes CZ dopés par différents métaux.

Pour la synthèse des catalyseurs de type Ni-CZ, les sels organométalliques de départ sont l'acétate sesquihydraté de cérium (III), l'acétylacétonate de zirconium (IV) et l'acétate tétrahydraté de nickel (II). Pour les systèmes contenant du rhodium, du ruthénium ou du cobalt, les sels supplémentaires utilisés sont l'acétate de rhodium (II), l'acétylacétonate de ruthénium (III) et l'acétate tétrahydraté de cobalt (II). Ces sels sont dissouts séparément dans de l'acide propionique à chaud pendant 1 h, de manière à obtenir des solutions de concentration de $0,12 \text{ mol.L}^{-1}$. Il est indispensable de dissoudre les sels de départ appropriés, qui conduiront à l'obtention exclusive des propionates métalliques désirés. Les différentes solutions sont alors mélangées et chauffées sous reflux dans un ballon équipé d'un réfrigérant à boules durant 90 min (T_{eb} acide propionique = 141°C), donnant naissance à des propionates mixtes. Le solvant est ensuite évaporé via une distillation contrôlée sous vide jusqu'à l'obtention par oligomérisation d'une résine mixte, contenant les éléments métalliques dans la stœchiométrie choisie. Cette résine, ou "gel", est solidifiée grâce à de l'azote liquide et calcinée sous air pendant 6 h de 400 à 600°C , généralement à 500°C , en utilisant une rampe de température de 2°C.min^{-1} . Cette étape entraîne la décomposition thermique des propionates afin d'obtenir l'oxyde mixte ayant la composition désirée. Le mélange intime, au niveau atomique, des composés qui constituent le précurseur mixte produit des solides cristallisés d'une grande homogénéité. Cela permet l'obtention à des températures relativement basses de matériaux de taille nanométrique possédant des surfaces spécifiques relativement importantes.

1.2. Préparation par imprégnation

Certains catalyseurs sont également synthétisés par une méthode d'imprégnation par voie humide. En réalité, le support CZ est préparé par la méthode sol-gel comme précédemment, et les autres éléments sont imprégnés à sa surface. Deux sels de nickel différents sont utilisés pour l'imprégnation : de l'acétate tétrahydraté de nickel (II) et du nitrate hexahydraté de nickel (II). Les catalyseurs préparés par cette voie seront désormais nommés xNi(C-Z)*acétate/nitrate.

1.2.1. Nitrate hexahydraté de nickel (II)

La masse de sel de nickel est dissoute dans un volume d'eau correspondant au volume poreux du support, à une température douce de 50 °C et sous agitation. La masse adéquate de support est ajoutée à la solution aqueuse de sel métallique. Le mélange est alors placé sous atmosphère humide durant 1 h pour la phase de maturation puis 2 h à l'étuve à 120 °C pour être séché. L'échantillon est finalement calciné sous air à 500 °C pendant 6 h en utilisant une rampe de 2 °C.min⁻¹.

1.2.2. Acétate tétrahydraté de nickel (II)

L'acétate de nickel étant très peu soluble dans l'eau, une autre procédure est suivie. Le sel précurseur de nickel est dissout dans de l'éthanol. La solution et le support de type oxyde mixte cérine-zircone sont introduits dans un évaporateur rotatif, l'éthanol est évaporé et le nickel est ainsi imprégné sur le support. Le composé obtenu est alors séché pendant 1 h à 120 °C puis calciné sous air à 500 °C pendant 6 h en utilisant une rampe de 2 °C.min⁻¹.

1.3. Préparation des autres familles de catalyseurs

Au cours de ce travail, d'autres matériaux à base de nickel ont été préparés, afin de comparer l'activité catalytique de ces systèmes, constitués de supports très différents. Ainsi, un catalyseur Ni/ γ -Al₂O₃ (5Ni-alumine), connu de la littérature pour la réaction étudiée [13-14] servira de base de comparaison. Un catalyseur Ni/SiO₂ mésoporeuse (5Ni-silice) a été préalablement testé dans la réaction de reformage à sec du méthane au laboratoire et a donné

des résultats supérieurs à des catalyseurs de type Ni-CZ ou Rh-CZ, notamment en terme de stabilité [15]. Il sera évalué dans la réaction de méthanation de CO₂. Enfin, un catalyseur à base de nickel supporté sur une zéolithe de type faujasite sous forme acide (5Ni-HY), plus atypique, est également préparé en vue d'étudier son comportement catalytique dans la réaction ciblée.

1.3.1. 5Ni-alumine

En suivant la procédure décrite pour la préparation des échantillons de type Ni-CZ synthétisés par imprégnation via un nitrate comme sel précurseur, 1 g de 5Ni-alumine est produit. 255,4 mg de nitrate hexahydraté de nickel (II) sont dissouts dans un minimum d'eau et sont imprégnés sur 950 mg d'une γ -alumine fournie par Rhodia, donnant le catalyseur 5Ni-alumine après calcination pendant 6 h à 500 °C en utilisant une rampe de 2 °C.min⁻¹.

1.3.2. Ni-silice

La méthode sol-gel en une étape, via un agent structurant, développée par Jansen et al. [16] a été utilisée pour synthétiser des silices amorphes mésoporeuses (de type TUD-1) comme support contenant des ions de nickel dans leur matrice. L'acétylacétonate de nickel est dissout dans un mélange éthanol/isopropanol de rapport 1/1. Ensuite, du tetraéthoxysilane (TEOS) et de la triéthanolamine (TEA) mélangée avec de l'éthanol sont introduits goutte à goutte sous agitation. Le mélange formé est hydrolysé par petits ajouts d'une solution d'hydroxyde de tetraéthylammonium (TEAOH) jusqu'à l'obtention d'un gel. Ce dernier est séché pendant 12 h à 90 °C puis subit un traitement hydrothermal dans un autoclave équipé d'une chemise en téflon pendant 3 h à 180-200 °C et est finalement calciné sous air pendant 10 h à 800 °C, en utilisant une rampe de 1°C.min⁻¹. Ces matériaux seront notés Ni-silice.

1.3.3. 5Ni-HY

Une masse de 6 g de la zéolithe FAU (faujasite) de type Y, sous sa forme acide, a été synthétisée en suivant la procédure mise au point par D.M. Ginter et al. reportée dans la littérature [17]. Le gel de synthèse est préparé en cinq étapes détaillées ci-dessous :

(1) 815 mg d'hydroxyde de sodium (NaOH) sont mélangés à 418 mg d'aluminate de sodium (NaAlO_2) puis dissouts dans 4 mL d'eau. La solution est agitée jusqu'à dissolution complète des composés.

(2) 3,3 mL de silicate de sodium (Na_2SiO_3) sont additionnés à la solution (1). Le mélange est agité pendant 10 min puis laissé pour maturation pendant 1 j.

(3) 28 mg d'hydroxyde de sodium sont mélangés à 2,618 g d'aluminate de sodium et dissouts dans 26 mL d'eau. La solution est agitée jusqu'à dissolution totale des composés.

(4) 20,5 mL de silicate de sodium sont ajoutés au mélange (3) puis agités vigoureusement jusqu'à homogénéisation du gel.

(5) 3,3 g du gel (2) sont lentement ajoutés au gel (4) sous agitation.

Le gel est maintenu sous agitation pendant un jour pour la période de maturation puis placé dans un autoclave en inox équipé d'une chemise en téflon. La synthèse du matériau est effectuée à 100 °C pendant 5 h dans une étuve. Après la synthèse hydrothermale, le produit est filtré, rincé avec de l'eau distillée puis séché à 110 °C pendant 20 h. La zéolithe Na-Y est ainsi obtenue. La forme acide est obtenue par 3 échanges cationiques successifs avec du chlorure d'ammonium (1 M) à 70 °C. Le produit est finalement calciné à 480 °C pendant 5 h sous air pour former la zéolithe HY (après départ de l'ammoniac NH_3).

3,15 g de cette zéolithe sont employés pour procéder à 3 échanges ioniques avec du nitrate hexahydraté de nickel (II) (850 mg, 1 M) à 70 °C. Le composé est ensuite séché à 110 °C pendant 20 h puis calciné à 500 °C pendant 3 h.

2. Caractérisations des catalyseurs

Diverses techniques de caractérisation ont été employées pour vérifier ou étudier :

➤ La composition des matériaux préparés : analyse élémentaire via la spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP) et par "Energy Dispersive using X rays" couplé à la microscopie (EDX).

➤ La structure des matériaux : diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopie Raman.

➤ La texture des matériaux : adsorption-désorption d'azote (BET), microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET).

- La réductibilité des matériaux : réduction à température programmée (TPR).
- La composition de la surface des matériaux : spectroscopie de photoélectrons (XPS).

Les informations tirées de la caractérisation des matériaux nous aideront ensuite à comprendre et comparer leurs performances catalytiques dans la réaction de méthanation du dioxyde de carbone par hydrogénation (chapitre III).

2.1. Les systèmes de type Ni(80-20)

Les supports (80-20) correspondent à une composition molaire : $\text{Ce}_{0,72}\text{Zr}_{0,28}\text{O}_2$. A l'intérieur de cette famille de catalyseurs, la teneur en nickel est variée de 0 à 15% massique.

2.1.1. Analyse élémentaire

Les teneurs massiques des différents éléments présents dans les systèmes de type Ni(80-20) préparés par méthode sol-gel ont été déterminées par analyse élémentaire via la spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP), au Service Central d'Analyse du CNRS, à Vernaison en France. Les valeurs obtenues sont récapitulées dans le Tableau B1.

Catalyseur	% Ce	% Zr	Ce/Zr	% Ni
5Ni(80-20)	57,7	13,6	4,25 (4,40)	4,7
10Ni(80-20)				8,9
15Ni(80-20)				13,7

Tableau B1 : Composition massique des systèmes de type Ni(80-20) préparés par voie sol-gel, obtenue par ICP. La valeur entre parenthèse correspond à la valeur théorique de Ce/Zr. Les valeurs théoriques de la charge en nickel sont données dans la dénomination des catalyseurs.

Le rapport massique Ce/Zr de 5Ni(80-20) est relativement proche de celui attendu (4,25 comparé à 4,40). Le cérium est en faible défaut par rapport au zirconium. Ces deux éléments n'ont pas été analysés pour les deux autres matériaux, mais nous considérons que le rapport Ce/Zr reste similaire puisque les trois catalyseurs sont préparés en respectant la même procédure. Et la charge en nickel est toujours légèrement inférieure à celle désirée. Ces faibles variations sont probablement dues à l'hygroscopicité des sels métalliques de départ. Toutes

les valeurs restent néanmoins cohérentes avec les proportions théoriques, validant les synthèses effectuées.

2.1.2. Surface spécifique par la technique de Brunauer-Emmet-Teller (BET)

La technique BET permet de déterminer la surface spécifique des matériaux, déterminée par des mesures d'absorption-désorption d'azote à -196 °C à l'aide d'un Micrometrics Tri Star 3000. Avant l'adsorption d'azote, les échantillons sont préalablement dégazés à 250 °C afin de supprimer toute trace d'humidité à leur surface.

Les valeurs des surfaces spécifiques des différents matériaux déterminées par BET sont données dans le Tableau B2. Elles sont assez similaires, variant de 70 à $96\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, et sont comparables voire supérieures à celles observées dans la littérature pour des CZ préparées par méthode pseudo sol-gel [12,18]. L'addition de nickel au cours de la synthèse pseudo sol-gel ne semble pas modifier ce paramètre puisqu'aucune tendance générale n'est observée.

Catalyseur	Surface Spécifique ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
(80-20)	95
5Ni(80-20)	70
10Ni(80-20)	96
15Ni(80-20)	81

Tableau B2 : Surface Spécifique des systèmes Ni(80-20).

2.1.3. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet d'établir les différentes phases cristallines qui constituent les échantillons.

Les diffractogrammes sont obtenus à l'aide d'un Bruker D8 Advance, équipé d'une source au cuivre et d'un détecteur Vantec muni d'un filtre de nickel, ne laissant passer que les rayonnements $K\alpha$ du cuivre ($1,5418\text{ Å}$). L'analyse est effectuée sur une gamme 2Θ allant de 10 à 90 ° , avec un pas de $0,05\text{ °}$ et un temps de mesure de 1 seconde par pas.

La Figure B2 montre les diffractogrammes des échantillons de type Ni(80-20) après calcination à 500 °C . Le support (80-20) présente les raies caractéristiques d'une structure fluorite cubique à face centrée ($\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}$, fiche JCPDS n° 28-0271), correspondant aux plans (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) et (420). Pour un tel rapport C/Z, cette

structure est bien connue pour être favorisée par rapport à la structure tétragonale. De plus, aucune phase CeO_2 ou ZrO_2 n'est détectée.

Tous les catalyseurs contenant du nickel présentent, en plus, des raies plus faibles à 37, 43, 63 et 75 ° attribuées à de l'oxyde de nickel (NiO) (fiche JCPDS n° 85-1977). On en déduit que le nickel est présent, au moins partiellement, en dehors de la structure fluorite CZ sous forme d'oxyde NiO. L'aire sous ces signaux est logiquement supérieure pour 15Ni(80-20) que pour 10Ni(80-20). Par contre, la différence entre 5Ni(80-20) et 10Ni(80-20) n'est pas évidente.

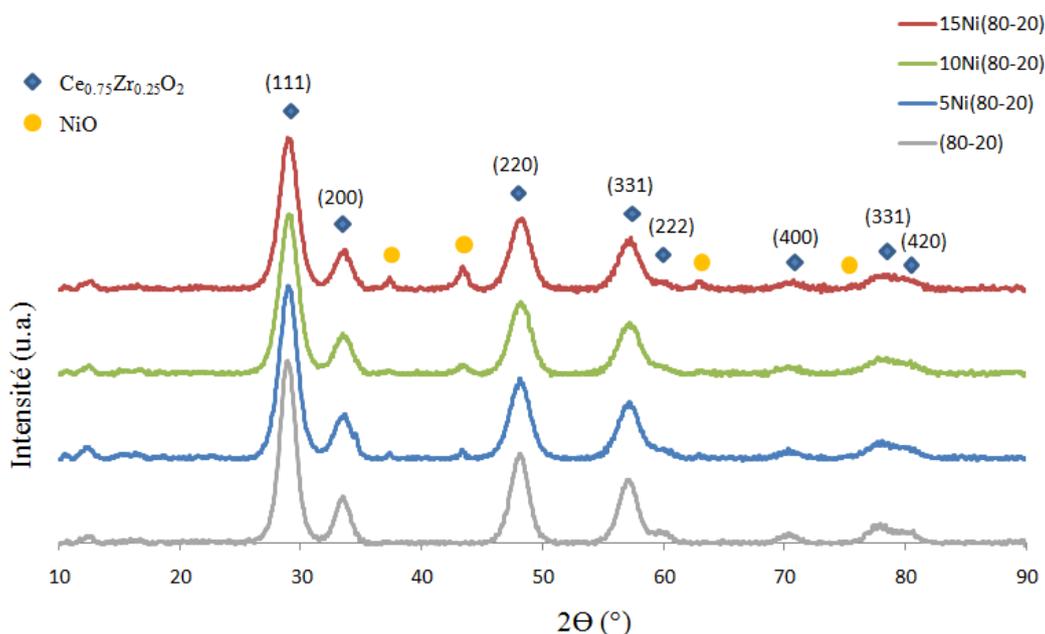


Figure B2 : Diffractogrammes des catalyseurs Ni(80-20).

Le Tableau B3 présente le paramètre de maille (a) des fluorites pseudo-cubiques à face centrée calculé à partir des quatre raies les plus intenses, (111), (200), (220) et (311) ainsi que le diamètre moyen (D) des particules de CeZrO_2 et de NiO calculée par l'équation de Debye-Scherrer.

Catalyseur	D CeZrO_2 (nm)	D NiO (nm)	a (Å)
(80-20)	6,7	-	5,347
5Ni(80-20)	6,3	26,3	5,343
10Ni(80-20)	5,9	11,5	5,334
15Ni(80-20)	6,0	13,8	5,336

Tableau B3 : Paramètre de maille (a) et diamètre moyen des particules (D) de CeZrO_2 et de NiO des systèmes Ni(80-20).

Le paramètre de maille de 5Ni(80-20) (5,343 Å) est très proche de celui du support (5,347 Å), ce qui semble montrer que la CZ ne subit aucune modification importante lorsqu'elle est dopée par 5% en masse de nickel. Le nickel serait donc, comme observé par DRX, présent sous forme de NiO à la surface du support.

Par contre, le paramètre de maille des systèmes 10Ni(80-20) et 15Ni(80-20), de 5,334 et 5,336 Å respectivement, est significativement plus petit que celui du support. La littérature indique que des cations autres que Ce^{4+} et Zr^{4+} , de taille plus petite tels que Fe^{3+} , Co^{2+} ou Ca^{2+} sont capables de s'insérer dans la structure de la cérine ou d'oxydes mixtes cérine-zircone [19-21]. La solubilité de ces cations dans la CZ dépend fortement de leur charge et de leur coordinence dans la structure. Lorsqu'ils sont substitués, les cations présents en coordinence octaédrique engendrent des perturbations de l'environnement des Ce^{4+} , compliquant la détermination des phases par DRX [22]. La contraction de la maille pour ces catalyseurs suggère donc l'incorporation partielle du nickel sous forme d'ions Ni^{2+} ou Ni^{3+} à coordinence octaédrique (VI) dans la structure CZ. En effet, leur rayon ionique (0,56 Å pour Ni^{3+} ou 0,69 Å pour Ni^{2+}) est plus petit que celui en coordinence cubique (VIII) du zirconium (0,84 Å pour Zr^{4+}). Etant donné l'importante différence de taille entre les ions Zr^{4+} à coordinence octaédrique (0,72 Å) et les ions Ni^{3+} , il est difficile d'envisager que la structure puisse accepter cette substitution. Ainsi, une incorporation partielle par des ions Ni^{2+} est privilégiée. Ces cations incapables de s'insérer dans la cérine peuvent le faire dans la CZ, grâce à la présence de Zr^{4+} dont le rayon ionique est intermédiaire entre celui de Ce^{4+} et celui de Ni^{2+} .

A en juger par la proximité des valeurs calculées pour 10Ni(80-20) et 15Ni(80-20), on estime que le maximum de cations Ni^{2+} pouvant être insérés est atteint pour 10Ni(80-20) et que la charge additionnelle donne NiO en surface pour 15Ni(80-20). Cela est en accord avec la non proportionnalité des aires sous les pics de NiO en fonction de la charge de nickel.

Le Tableau B3 présente également les tailles de particules de CZ et de NiO. Pour chacune de ces espèces, 5Ni(80-20) donne la plus grande valeur avec 6,3 et 26,3 nm respectivement. Les particules de NiO sont plus petites pour les matériaux plus fortement chargés en nickel (11,5 et 13,8 nm), pour lesquels une incorporation partielle de Ni^{2+} est supposée. Une telle configuration, avec une espèce présente à l'intérieur et à la surface d'une structure crée une interaction plus forte entre le support et la phase active à sa surface, réduisant la mobilité des particules de nickel en surface. Cela pourrait donc diminuer la tendance de ces particules à s'agglomérer lors de la calcination. De ce fait, une insertion de Ni^{2+} moins importante dans 5Ni(80-20) expliquerait la formation de particules de NiO plus volumineuses et une surface spécifique plus faible par rapport aux deux autres échantillons. Il

est bon de signaler que l'erreur faite sur la taille des particules de NiO est plus importante, de par la faible intensité des raies, que celle faite sur les particules de CZ.

2.1.4. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman permet de caractériser la structure des matériaux. En effet, la détermination des phases cristallines d'une "solution solide" reste une tâche délicate et nécessite des techniques complémentaires à la DRX. Cinq différentes phases ont été identifiées pour les oxydes mixtes CeZrO_2 , en fonction de la teneur en cérium : une phase monoclinique (m, $\text{Ce} < 5\%$), trois phases tétraogonales (t, t', t'', $15\% < \text{Ce} < 90\%$) et une phase cubique (c, $\text{Ce} > 90\%$). En raison de leurs fortes similitudes, la distinction des phases cubique (c) et pseudo-cubique (t'') ne peut être faite par simple étude DRX. En effet, dans la structure pseudo-cubique, tous les cations conservent la position qu'ils occupent dans la structure cubique, et seuls quelques atomes d'oxygène se déplacent de leur position idéale vers des nouvelles positions tétraédriques. La phase monoclinique ne devrait pas être observée dans ce travail étant donné les rapports C/Z utilisés. Yashima et al. [23] ont publié un diagramme des différentes phases observées en fonction de la composition de la CZ et de la température (Figure B3), en se basant sur des analyses par DRX et spectroscopie Raman.

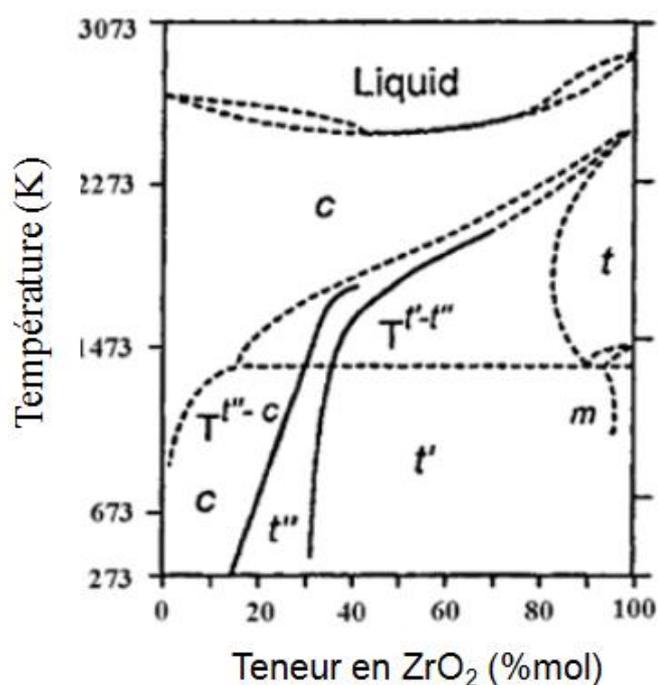


Figure B3 : Diagramme des phases de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ [23].

Les analyses présentées ci-dessous (Figure B4) sont le résultat d'une collaboration avec le Dr. A. Adamski de Jagiellonian University, Faculté de Chimie, Cracovie en Pologne. Les spectres Raman ont été réalisés avec un spectromètre Jobin-Yvon/Spex T64000 équipé d'un microscope optique Olympus BX40. Les échantillons ont été excités par un laser ionique à Ar^+ (514,5 nm). Le laser possède un foyer d'un diamètre d'environ 1-2 μm .

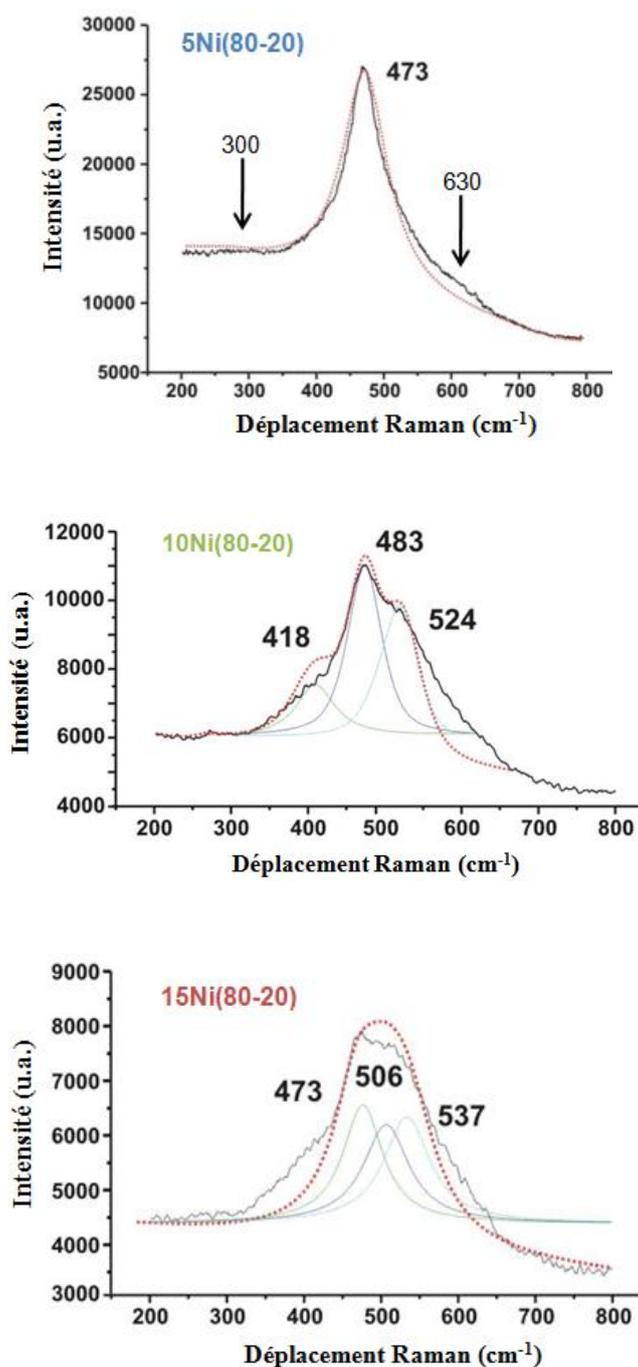


Figure B4 : Spectres Raman des catalyseurs Ni(80-20).

Pour le catalyseur 5Ni(80-20), la bande principale du spectre se situe à 473 cm^{-1} caractéristique du mode de symétrie F_{2g} propre à une structure fluorite cubique (c), généralement observée vers 475 cm^{-1} [24]. Deux autres bandes minimes sont observées vers 300 et 630 cm^{-1} . La première est attribuée au déplacement d'atomes d'oxygène de leur position idéale dans la structure fluorite vers une position tétraédrique. La deuxième correspond au mode de vibration non dégénéré LO (pour Longitudinal Optical) de la cérine provoquée par la présence de lacunes d'oxygène. Ce spectre est typique d'une structure pseudo-cubique (t''). Pour les systèmes plus fortement chargés en nickel, le signal devient plus complexe, probablement dû à de légères déformations de la maille élémentaire causée par la présence du nickel. Au moins deux nouvelles positions de ce métal dans la maille de la CZ sont à considérer comme le montrent les déconvolutions. En effet, les cations Ni^{2+} sont susceptibles de substituer les cations Zr^{4+} ou bien ils pourraient s'insérer dans des positions interstitielles afin de compenser la charge électronique globale de la structure, comme cela a été observé pour les cations Fe^{3+} [19]. Cependant, les signaux liés à l'incorporation de cations Ni^{2+} dans la CZ sont généralement donnés vers 215 cm^{-1} et 560 cm^{-1} [25] et nous ne sommes pas en mesure d'affirmer leur présence sur les spectres de la Figure B4.

Certaines bandes caractéristiques de NiO apparaissent vers 460 et 500 cm^{-1} . Avec l'augmentation de la charge de nickel et donc de la phase NiO, ces signaux sont susceptibles de perturber la bande principale. Cela serait cohérent avec l'obtention d'un spectre plus difficile à interpréter pour 10Ni(80-20) et 15Ni(80-20).

Par contre, les six bandes à $131, 247, 307, 464, 596$ et 626 cm^{-1} permises par le groupe spatial $P4_2/nmc$ et caractéristiques de la structure tétragonale (t) propre à ZrO_2 , ne sont pas détectées. Ainsi, on déduit que 10Ni(80-20) et 15Ni(80-20) présentent également une structure pseudo-cubique et c'est l'unique information qu'on retiendra de ces analyses.

A noter qu'une bande vers 1080 cm^{-1} (non montrée sur la Figure B4) augmente avec la charge de nickel. Elle est attribuée à la phase NiO [26].

2.1.5. Réduction à température programmée (TPR)

L'analyse par TPR permet d'étudier la réductibilité des différentes espèces oxydées présentes dans le matériau, indiquant leur température de réduction. Une étude quantitative est également envisagée en considérant la quantité d'hydrogène consommée.

Les mesures sont effectuées avec un Micromeritics Autochem II, sous un mélange $H_2/Ar = 10/90$. L'échantillon est chauffé de la température ambiante jusqu'à 900 °C avec une rampe de 15 °C.min⁻¹ et est maintenu à 900 °C pendant 30 min.

La Figure B5 présente la consommation d'hydrogène en fonction de la température, mesurée pour les systèmes Ni(80-20).

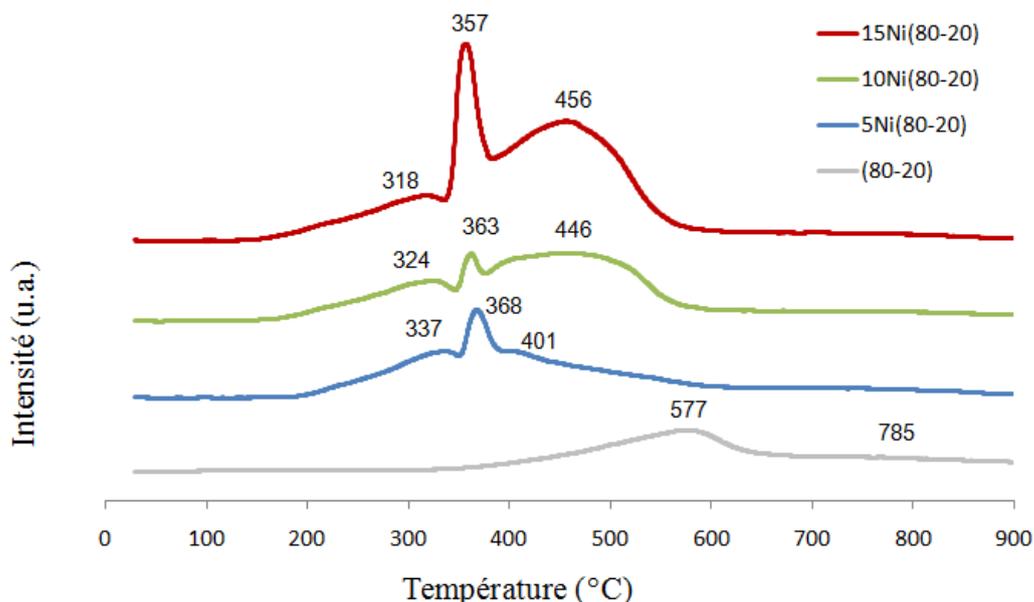


Figure B5 : Profils TPR des catalyseurs Ni(80-20).

Le support (80-20) présente un pic principal à 577 °C et un très léger épaulement vers 785 °C, correspondant respectivement à la réduction de la cérine (Ce^{4+} en Ce^{3+}) de surface et de la cérine massique, dite de "bulk" [27].

L'addition de 5% massique de nickel modifie amplement le profil de réduction du matériau, déplaçant le pic de réduction de la cérine vers une température bien plus basse : de 577° à 337 °C. Cela indique une forte interaction entre le métal et le support, qui facilite significativement la réductibilité du système. Ce phénomène est accentué lorsque la charge de nickel augmente, rendant la cérine réductible à 318 °C pour 15Ni(80-20). Il apparaît par ailleurs deux nouvelles zones de réduction avec des maxima de température vers 360 et 450 °C. Des études menées sur la réductibilité de catalyseurs à base de nickel [28-30] indiquent que les cations Ni^{2+} se réduisent directement en nickel métallique Ni^0 sans passer par des espèces intermédiaires. De ce fait, chaque pic est associé à une espèce de nickel de nature différente. Les pics apparaissant aux basses températures sont généralement attribués à NiO ayant de faibles interactions avec le support, ceux à plus hautes températures à NiO en contact intime avec ce dernier [31]. D'après ces informations, le premier pic centré vers

360 °C est donc attribué à la présence de NiO de surface. Il possède par ailleurs la forme typique trouvée pour de l'oxyde de nickel pur [32]. L'interaction métal-support facilite également la réductibilité de NiO, puisque son pic principal de réduction est généralement situé entre 425 et 450 °C [32-33]. Le deuxième pic vers 450 °C est clairement détecté pour 10Ni(80-20) et 15Ni(80-20), suggérant l'existence d'une espèce de nickel en forte interaction avec l'oxyde mixte pour ces deux échantillons. Cette observation renforce l'hypothèse de la présence de cations Ni²⁺ incorporés dans la structure CZ des catalyseurs les plus chargés en nickel, émise d'après les résultats de DRX (section 2.1.3.). Ainsi, le signal vers 450 °C est attribué à la réduction de ces espèces cationiques, ainsi qu'à la cérine massique. Pour 5Ni(80-20), un signal beaucoup plus faible est observé dans cette même zone. Cela pourrait signifier un faible taux d'insertion de cations Ni²⁺ dans la CZ (en accord avec la très légère contraction du paramètre de maille calculé à partir des analyses DRX), ou pourrait tout simplement correspondre à la réduction de la cérine de bulk.

Il est intéressant de constater que l'intensité relative du pic centré vers 360 °C, caractéristique de la réduction de NiO de surface, n'est aucunement proportionnelle à la charge de métal. La comparaison des signaux de 5Ni(80-20) et 10Ni(80-20) confirme l'incorporation d'une partie du nickel dans la structure de l'oxyde mixte pour 10Ni(80-20). L'évolution des profils de 10Ni(80-20) à 15Ni(80-20) montre bien qu'une charge additionnelle de nickel conduit à un rejet de NiO plus important.

La consommation totale d'hydrogène des systèmes Ni(80-20) est donnée dans le Tableau B4. En faisant l'hypothèse que tout le nickel est réduit lors de la TPR, cette consommation correspond à une réduction partielle de la cérine d'environ 64% pour ces quatre catalyseurs.

Catalyseur	Consommation H ₂ (mmol.g _{cat} ⁻¹)	Ce ³⁺ /Ce _{tot}
(80-20)	2,05	0,64
5Ni(80-20)	2,96	0,62
10Ni(80-20)	4,03	0,66
15Ni(80-20)	4,85	0,65

Tableau B4 : Consommation totale de H₂ des systèmes Ni(80-20).

2.1.6. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La MEB permet d'obtenir des informations relatives à la morphologie et à la répartition des éléments d'un matériau, communément employée afin d'en étudier l'homogénéité.

Les clichés MEB sont réalisés avec un microscope JEOL FEG 6700F travaillant avec un courant d'accélération compris entre 3 et 9 kV.

Les images obtenues par microscopie électronique à balayage pour 5Ni(80-20) sont représentées sur les Figures B6 et B7. La Figure B6 montre la surface du catalyseur sur laquelle on peut apercevoir des particules d'oxyde de nickel réparties de manière aléatoire sur le support. Leur taille est variable mais en sélectionnant une particule de taille moyenne, l'appareil indique un diamètre de 31 nm. Ce résultat est en accord avec le diamètre moyen calculé par DRX (26,3 nm).



Figure B6 : Image MEB d'un échantillon 5Ni(80-20). La barre d'échelle représente 100 nm.

Un grossissement est entrepris pour mieux observer les particules de CeZrO_2 qui constituent le support, et l'image obtenue (Figure B7) montre une grande homogénéité de taille pour ces particules. Le diamètre moyen mesuré est de 6,0 nm, contre 6,3 nm calculé par DRX.

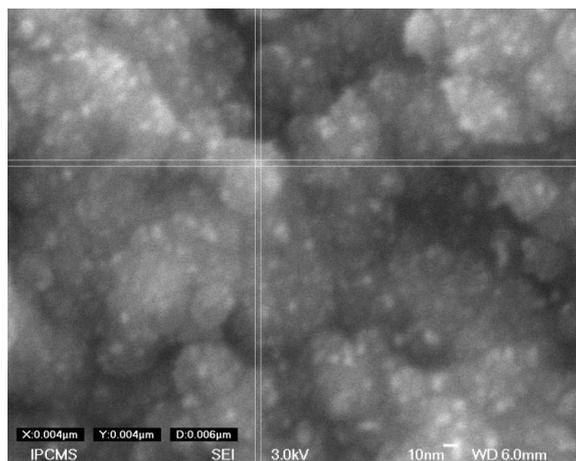


Figure B7 : Image MEB d'un échantillon 5Ni(80-20). La barre d'échelle représente 10 nm.

Les mêmes observations générales sont valables pour l'ensemble des catalyseurs de type Ni(CZ).

2.1.7. Microscopie électronique à transmission (MET)

La MET permet l'observation de la morphologie des catalyseurs à l'échelle nanométrique. De plus, cette technique peut être couplée à une analyse EDX (pour Energy Dispersive using X-ray) dans le but de déterminer la composition chimique des matériaux à l'échelle locale.

Une image MET du catalyseur 5Ni(80-20) est présentée dans la Figure B8, montrant la zone de l'échantillon sur laquelle sont réalisées des analyses de type EDX, dont les résultats sont détaillés dans la Figure B9. La mesure globale présente des proportions Ce-Zr-Ni proches des valeurs théoriques attendues. Les analyses locales (réalisées avec une sonde de 14 nm), notées 1 à 4, démontrent la bonne homogénéité du rapport Ce/Zr qui varie de 3,89 à 4,94 contre 4,25 attendu. La teneur en nickel est inférieure à celle obtenue par ICP, l'analyse globale donnant 4,2% massique (contre 6,2% par ICP lorsque l'on ne tient pas compte de l'oxygène) et varie de 2,3 à 4,6% pour les analyses locales. Cela peut s'expliquer par le fait qu'il n'y a pas de particules de NiO de dimension importante dans la zone étudiée. Ces observations sont cohérentes avec les informations tirées de la MEB. De plus, la charge en nickel reste au-dessus de 2,3% alors que très peu de cations Ni^{2+} sont incorporés dans 5Ni(80-20), suggérant la présence de particules plus fines de NiO à la surface du catalyseur.

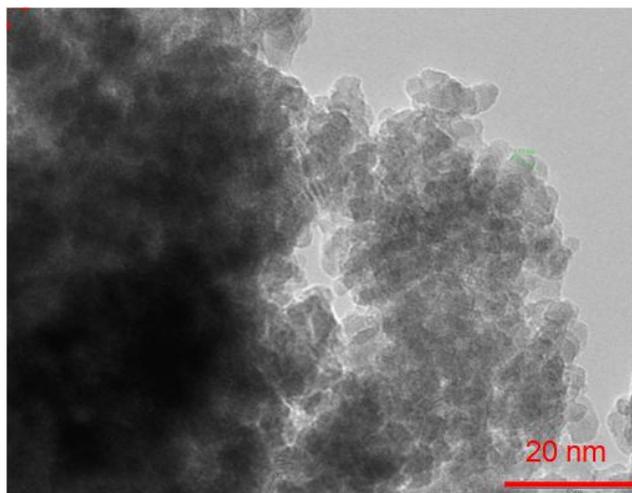


Figure B8 : Image MET d'un échantillon 5Ni(80-20). La barre d'échelle représente 20 nm.

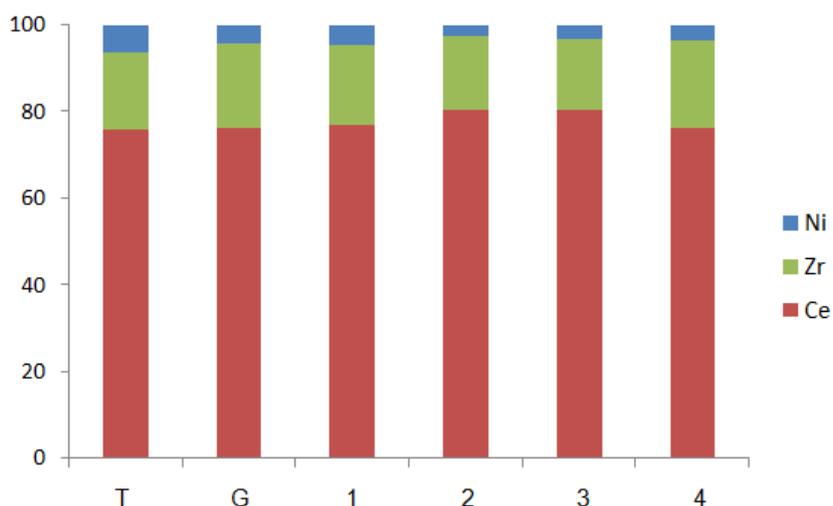


Figure B9 : Analyse EDX de 5Ni(80-20) : T (théorique), G (globale), 1-4 (analyses locales) donnant la composition massique des différents éléments dans l'échantillon.

2.1.8. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X est une technique de surface qui permet de déterminer les concentrations relatives des différents éléments chimiques présents dans les premières couches superficielles d'un matériau (de 15 à 50 Å). Elle indique également l'état d'oxydation de ces éléments.

La forme et le positionnement des bandes des spectres XPS (Figure B10) montrent qu'à la surface des échantillons calcinés, le nickel est présent dans un état d'oxydation +2 sous forme de NiO et que le zirconium et le cérium se trouvent majoritairement dans un état

d'oxydation +4 sous forme de ZrO_2 et CeO_2 en accord avec la littérature [34]. Les pics des niveaux $Zr\ 3d_{5/2}$ et $3d_{3/2}$ sont observés à environ 181 et 184 eV respectivement. Les bandes correspondant au Ce apparaissent entre 880 et 920 eV. Les pics principaux des niveaux $Ni\ 2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ se situent à environ 854 et 873 eV respectivement (ce dernier n'est pas montré). Les résultats de $15Ni(80-20)$ ne sont pas présentés car ces pics sont déformés et les résultats inexploitable, ce composé chargeant trop fortement. Lors de l'analyse, les rayons X ionisent les atomes de l'échantillon par effet photoélectrique chargeant la surface positivement. Lorsque l'échantillon est isolant, il ne permet pas de compensation électronique et provoque un effet de charge. L'oxyde mixte CZ est un semi-conducteur mais l'oxyde de nickel à sa surface présente les caractéristiques d'un isolant, augmentant de ce fait l'effet de charge sur le matériau. $15Ni(80-20)$ étant le catalyseur contenant le plus de ce métal, cela pourrait expliquer le problème rencontré. Une réduction in-situ de ces échantillons avant l'analyse par XPS devrait pouvoir résoudre ce problème (Ni^0 est conducteur) et permettre une étude du matériau actif.

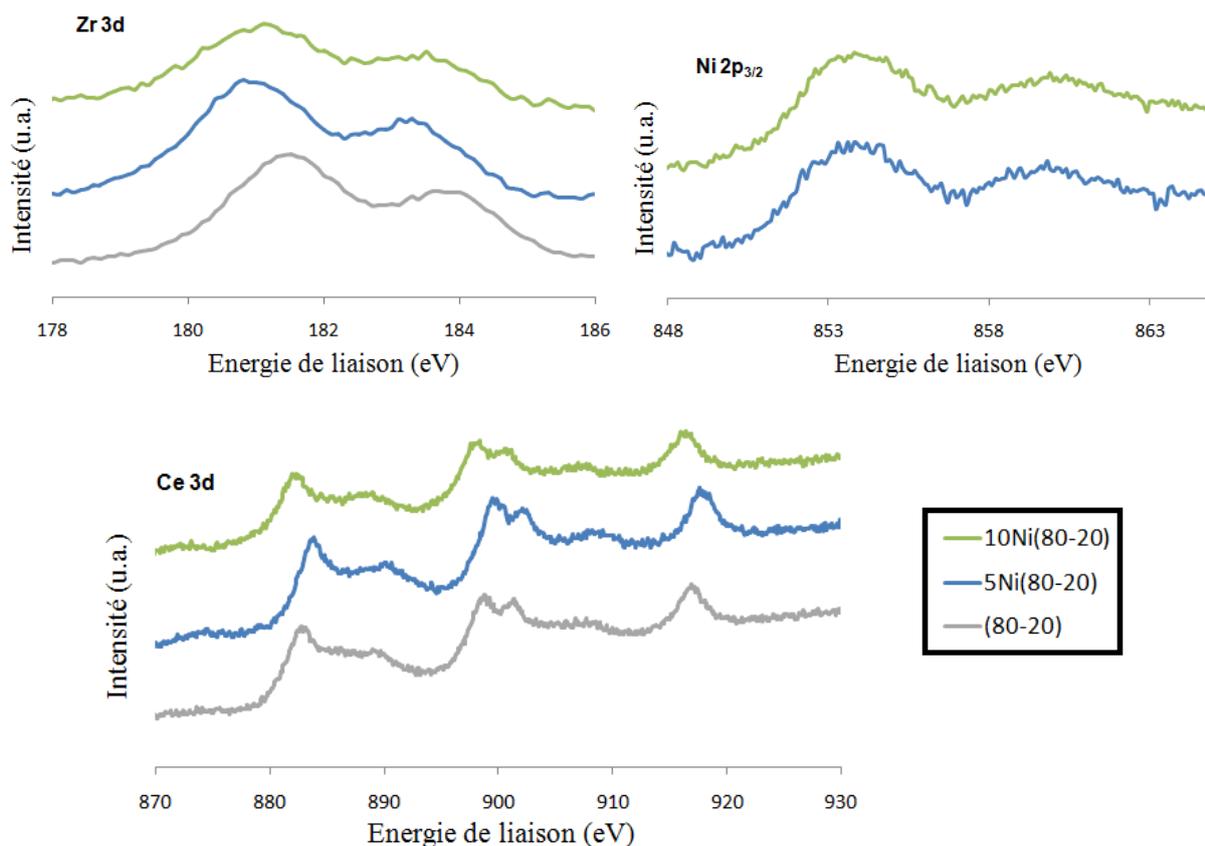


Figure B10 : Spectres XPS des niveaux d'énergie $Zr\ 3d$, $Ni\ 2p_{3/2}$ et $Ce\ 3d$ des catalyseurs (80-20), $5Ni(80-20)$ et $10Ni(80-20)$.

Les compositions molaires de surface des catalyseurs sont présentées dans le Tableau B5. Pour tous les matériaux, le rapport Ce/Zr est légèrement supérieur à celui obtenu dans le bulk par analyse élémentaire (2,77). Ce résultat suggère un enrichissement de la surface en cérium, comme cela a déjà été observé [35]. Les teneurs en nickel sont inférieures à celles attendues, notamment pour 10Ni(80-20). Cette indication semble en accord avec l'incorporation de cations Ni²⁺ dans la CZ pour 10Ni(80-20) mais il est difficile d'en tirer une conclusion compte tenu de la forte inhomogénéité de la répartition et de la taille des particules de NiO à la surface du support.

Catalyseur	% Ce (3d)	% Zr (3d)	Ce/Zr	% Ni (2p3)	% O (1s)
(80-20)	22,6	8,0	2,82	-	69,4
5Ni(80-20)	24,8	8,0	3,12	3,7	63,5
10Ni(80-20)	21,7	6,8	3,20	5,3	66,1

Tableau B5 : Composition molaire de surface des systèmes de type Ni(80-20).

2.2. Les systèmes de type Ni(80-20) dopés avec un métal noble

Pour cette série de catalyseurs, le support (80-20) est conservé. Les catalyseurs sont dopés avec du rhodium ou du ruthénium (de 0,5 à 1% massique).

2.2.1. Analyse élémentaire

La composition massique des systèmes de type Ni(80-20) dopés par un métal noble, déterminée par ICP, est présentée dans le Tableau B6. Les proportions attendues sont bien retrouvées, si ce n'est une charge en rhodium un peu élevée pour 10Ni-1Rh(80-20).

Catalyseur	% Ce	% Zr	Ce/Zr	% Ni	% MN
5Ni-0,5Rh(80-20)	56,4	13,3	4,24	4,8	0,5
5Ni-0,5Ru(80-20)	57,2	13,5	4,25	4,8	0,5
10Ni-1Rh(80-20)				9,5	1,4

Tableau B6 : Composition massique des systèmes de type Ni(80-20) dopés par un métal noble.

2.2.2. Surface spécifique par la technique de BET

Les surfaces spécifiques des matériaux dopés par des métaux nobles figurent dans le Tableau B7 et sont comparées à celles de leurs homologues chargés uniquement en nickel. Lorsque le système 5Ni(80-20) est dopé par du rhodium ou du ruthénium, sa surface spécifique augmente de 70 m².g⁻¹ à 86 et 82 m².g⁻¹ respectivement. Par contre, l'ajout de rhodium à 10Ni(80-20) engendre une baisse de surface, passant de 96 à 79 m².g⁻¹.

Catalyseur	Surface Spécifique (m ² .g ⁻¹)
5Ni(80-20)	70
5Ni-0,5Rh(80-20)	86
5Ni-0,5Ru(80-20)	82
10Ni(80-20)	96
10Ni-1Rh(80-20)	79

Tableau B7 : Surface spécifique des systèmes Ni(80-20) et leurs homologues dopés avec un métal noble (rhodium ou ruthénium).

2.2.3. Diffraction des rayons X

La Figure B11 présente les diffractogrammes des échantillons de type Ni(80-20) et Ni-Rh/Ru(80-20) après calcination à 500 °C. Comme pour les catalyseurs Ni(80-20) précédemment étudiés, les matériaux contenant un métal noble présentent les raies caractéristiques d'une structure fluorite cubique face centrée (Ce_{0,75}Zr_{0,25}, fiche JCPDS n° 28-0271). Une solution solide CZ est formée puisque les phases CeO₂ et ZrO₂ ne sont pas détectées. Les raies correspondant à NiO sont présentes, mais celles attendues pour les métaux nobles ne sont pas observées, signalant que leur teneur est trop faible (0,5 à 1% massique) ou que leur taille est très petite.

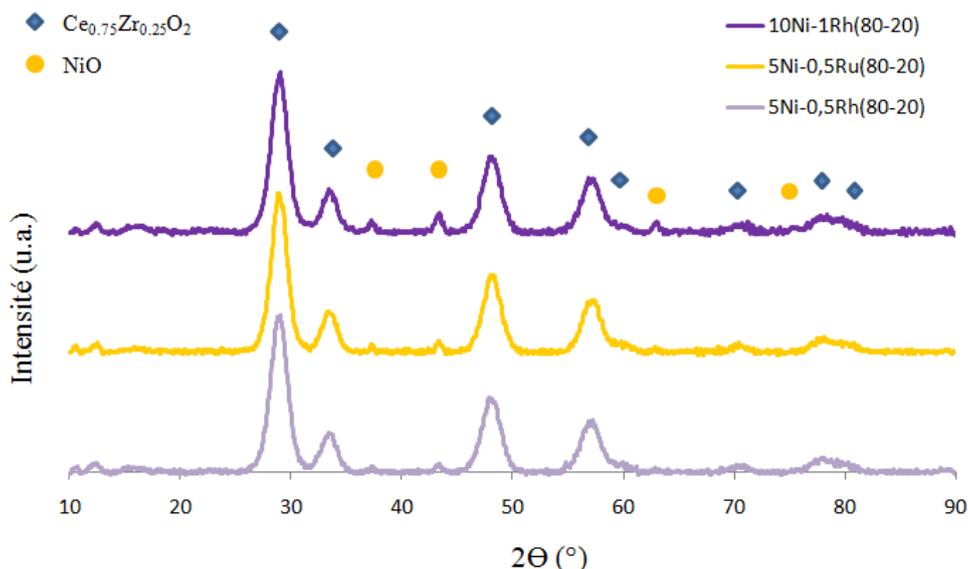


Figure B11 : Diffractogrammes des catalyseurs Ni(80-20) dopés par un métal noble.

Le diamètre moyen des particules de CeZrO_2 et de NiO, ainsi que le paramètre de maille cubique des CZ sont récapitulés dans le Tableau B8.

Le système 5Ni(80-20) ne subit aucune modification quant à son paramètre de maille après dopage par du ruthénium ou du rhodium, qui reste proche de 5,343 Å. La taille des particules de CeZrO_2 est également préservée. Par contre, celle des particules de NiO est fortement diminuée, passant de 26,3 nm à 16,1 et 18,7 nm pour les matériaux contenant du rhodium et du ruthénium, respectivement. On peut donc en conclure que l'addition d'un métal noble permet une meilleure dispersion de NiO, et que le nickel est très majoritairement présent à la surface de la CZ.

Pour 10Ni(80-20), l'addition de rhodium conduit à des modifications structurelles différentes. En effet, contrairement à 5Ni(80-20), l'insertion de cations Ni^{2+} dans sa structure a été mise en évidence par différentes méthodes de caractérisation. Le paramètre de maille de 10Ni(80-20) augmente de 5,334 à 5,343 Å après dopage par du rhodium. Cette valeur est très proche de celle calculée pour le support seul (5,347 Å) et est égale à celle de 5Ni(80-20). Cela semble indiquer que la présence de métal noble engendre un rejet des espèces de nickel hors de la structure fluorite, favorisant la formation d'espèces NiO à la surface de l'oxyde mixte. De plus, on observe dans ce cas un grossissement des particules de NiO (16,3 contre 11,5 nm pour son homologue exempt de rhodium). Le rejet des cations Ni^{2+} sous forme de NiO lors de la cristallisation pourrait en être la raison, et expliquerait également la diminution constatée de la surface spécifique.

Ainsi, le dopage par un métal noble permet d'améliorer la dispersion de NiO en surface pour 5Ni(80-20). Par contre, pour 10Ni(80-20), la présence de ce type de métal favorise le rejet du nickel hors de la CZ sous forme de NiO et conduit à la formation de particules de NiO plus grosses.

Catalyseur	D CeZrO ₂ (nm)	D NiO (nm)	a (Å)
5Ni(80-20)	6,3	26,3	5,343
5Ni-0,5Rh(80-20)	6,3	16,1	5,343
5Ni-0,5Ru(80-20)	6,4	18,7	5,342
10Ni(80-20)	5,9	11,5	5,334
10Ni-1Rh(80-20)	6,0	16,3	5,343

Tableau B8 : Paramètre de maille (a) et taille des particules (D) de CeZrO₂ et de NiO calculés pour divers systèmes de type Ni(80-20) et Ni-Rh/Ru(80-20).

2.2.4. Réduction à température programmée (TPR)

La Figure B12 présente les profils TPR de divers CZ de type (80-20) dopés par un métal noble.

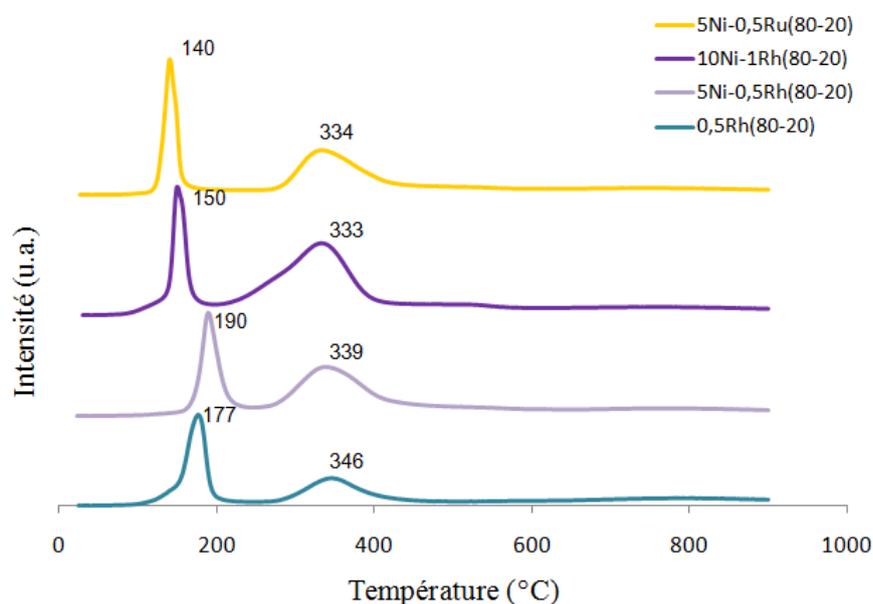


Figure B12 : Profils TPR des catalyseurs (80-20) dopés par un métal noble.

Tous les systèmes contenant un métal noble présentent le même profil général, avec deux pics distincts. Le premier, avec un maximum compris entre 140 et 190 °C est attribué à la réduction des oxydes de surface de cérium et de rhodium ou de ruthénium, en accord avec la littérature [36]. Etant donné que les métaux nobles sont introduits en faible quantité, cette

consommation d'hydrogène peut être imputée à la cérine de surface, en interaction avec le rhodium ou le ruthénium. Il est bon de signaler que cette réduction est réalisée à la température la plus faible pour le catalyseur dopé au ruthénium (140 °C). En accord avec les discussions de la section 2.1.5., l'addition de nickel à la CZ facilite la réduction de la cérine en abaissant sa température de réduction (de 577 à environ 325 °C). Ce phénomène est donc observé [36-37] et amplifié par l'addition d'un métal noble.

Le deuxième pic, centré vers 340 °C est attribué à la réduction de la cérine massique et de l'oxyde de nickel de surface. Il est situé à une température plus basse que pour le catalyseur 5Ni(80-20) sans métal noble (368 °C) confirmant une forte interaction entre le nickel et le métal noble. Enfin, il est important de noter l'absence de pic correspondant à des cations Ni²⁺ incorporés, renforçant l'hypothèse tirée des résultats de la DRX.

Le Tableau B9 indique la quantité totale d'hydrogène consommée par les catalyseurs de type 5Ni-Rh/Ru(80-20). L'hypothèse que le nickel et les métaux nobles sont complètement réduits lors de la TPR est émise afin d'évaluer la réductibilité de la cérine sur ces matériaux. On constate qu'elle est accrue par la présence d'un métal noble, et particulièrement avec le rhodium. En effet, 64 % de la cérine est transformée en ions Ce³⁺ pour 5Ni(80-20) contre 66 et 76 % pour ses homologues dopés par du ruthénium et du rhodium respectivement.

Ainsi, l'addition d'un métal noble à 5Ni(80-20) induit une augmentation de la réductibilité de la cérine (abaisse sa température de réduction et améliore son taux de réduction).

Catalyseur	Consommation H ₂ (mmol.g _{cat} ⁻¹)	Ce ³⁺ /Ce _{tot}
5Ni(80-20)	2,96	0,64
5Ni-0,5Rh(80-20)	3,45	0,76
5Ni-0,5Ru(80-20)	3,06	0,66

Tableau B9 : Consommation totale de H₂ des systèmes 5Ni-Rh/Ru(80-20).

2.3. Les systèmes de type 5Ni-CZ

Des catalyseurs contenant 5% massique de nickel supporté sur des oxydes mixtes CZ avec des rapports CeO₂/ZrO₂ différents ont été préparés et caractérisés. Les supports seuls ont également été caractérisés par diverses techniques. Ils sont notés (80-20), (60-40) et (20-80).

2.3.1. Analyse élémentaire

La composition massique des systèmes de type 5Ni-CZ, déterminée par ICP, est présentée dans le Tableau B10. Les valeurs des différents rapports Ce/Zr sont proches des valeurs théoriques : 4,25 contre 4,40 pour 5Ni(80-20), 1,60 contre 1,53 pour 5Ni(60-40) et 0,27 contre 0,28 pour 5Ni(20-80). La teneur en nickel est en accord avec la quantité souhaitée.

Catalyseur	% Ce	% Zr	Ce/Zr	% Ni
5Ni(80-20)	57,7	13,6	4,25 (4,40)	4,7
5Ni(60-40)	42,8	26,8	1,60 (1,53)	4,8
5Ni(20-80)	14,1	53,1	0,27 (0,28)	4,9

Tableau B10 : Composition massique des systèmes de type 5Ni-CZ. La valeur entre parenthèse correspond à la valeur théorique de Ce/Zr.

2.3.2. Diffraction des rayons X

L'ajout de nickel ne modifiant pas le diffractogramme des différentes CZ étudiées, seuls ceux des échantillons chargés en métal (et calcinés à 500 °C) sont présentés dans la Figure B13. Des modifications sont observées entre les catalyseurs, en fonction de la composition de l'oxyde mixte. Il apparaît que les raies se déplacent vers des valeurs de 2θ plus grandes lorsque la proportion de zirconium augmente. Comme vu précédemment, 5Ni(80-20) correspond à une fluorite cubique face centrée (fiche JCPDS n° 28-0271 de $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$). Par contre, 5Ni(60-40) et 5Ni(20-80) présentent les pics caractéristiques des structures tétraogonales de $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ (fiche JCPDS n° 38-1436) et $\text{Ce}_{0,16}\text{Zr}_{0,84}\text{O}_2$ (n°38-1437) respectivement. Des analyses par spectroscopie Raman permettront de déterminer de manière plus précise les structures de ces matériaux. Cependant, des paramètres de maille pseudo-cubiques seront calculés afin d'en étudier les changements. Aucun pic attribué aux oxydes CeO_2 ou ZrO_2 n'est détecté. La phase NiO est bien présente et l'intensité de ses pics semble augmenter avec la teneur en cérium (notamment visible pour le pic à 37 °).

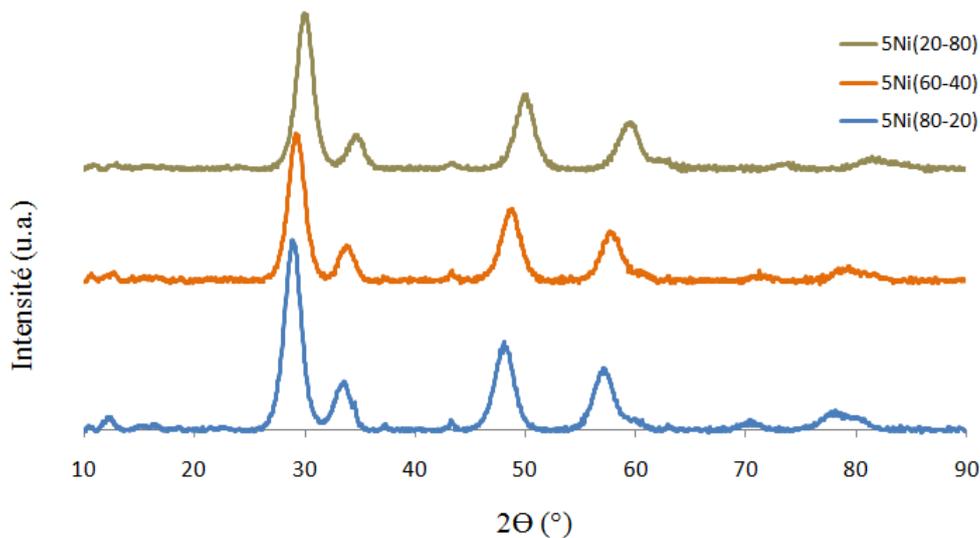


Figure B13 : Diffractogrammes des catalyseurs 5Ni-CZ.

Le Tableau B11 regroupe les informations calculées à partir des analyses DRX : la taille des particules et le paramètre de maille pseudo-cubique.

Catalyseur	D CeZrO ₂ (nm)	D NiO (nm)	a (Å)
(80-20)	6,7	-	5,347
(60-40)	6,2	-	5,289
(20-80)	7,0	-	5,181
5Ni(80-20)	6,3	26,3	5,343
5Ni(60-40)	6,0	20,8	5,274
5Ni(20-80)	6,4	14,4	5,152

Tableau B11 : Paramètre de maille (a) et taille des particules (D) de CeZrO₂ et de NiO calculés pour divers systèmes de type Ni(80-20) et Ni-Rh/Ru(80-20).

L'évolution du paramètre de maille en fonction du pourcentage de cérium contenu dans l'oxyde mixte CZ est représentée dans la Figure B14, qui compare la courbe obtenue pour les supports et celle issue des systèmes chargés en nickel. Pour les CZ, le paramètre de maille augmente linéairement avec la teneur en cérium (Tableau B11), ce qui correspond au déplacement des raies sur les diffractogrammes. En effet, le rayon ionique de Ce⁴⁺ dans une coordination cubique (VIII) est plus grand que celui de Zr⁴⁺ (0,97 contre 0,84 Å). Pour les systèmes Ni-CZ, cette tendance générale reste valable, mais les valeurs calculées demeurent inférieures à celles des CZ quelle que soit le rapport C/Z. Cette variation a été discutée dans la section 2.1.3. pour les matériaux Ni(80-20) et a été attribuée à l'insertion partielle de cations Ni²⁺ dans la structure CZ. La Figure B14 indique clairement que l'écart entre les deux courbes

s'amplifie pour les catalyseurs plus riches en zirconium, impliquant une substitution plus importante des cations Zr^{4+} par des Ni^{2+} . Ce résultat est en accord avec les travaux d'Ambroise et al. [20] qui ont démontré par XANES (pour X-ray Absorption Near Edge Structure) que le taux d'incorporation d'ions Co^{2+} dans la maille de la CZ dépend fortement du rapport C/Z et qu'elle est favorisée pour des faibles concentrations en cérium.

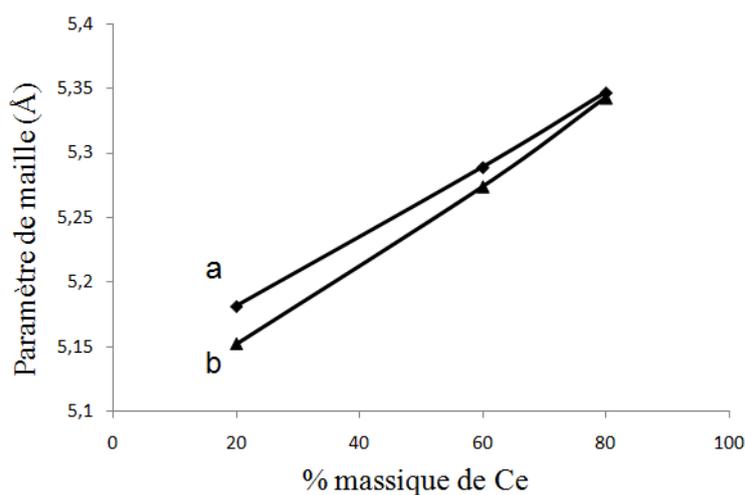


Figure B14 : Paramètre de maille pseudo-cubique des systèmes CZ (a) et 5Ni-CZ (b) en fonction du pourcentage massique de cérium dans la composition de la CZ.

De plus, l'intensité relative des pics de NiO sur les diffractogrammes conforte cette observation. En effet, une augmentation du taux d'insertion du nickel implique une diminution de la quantité de NiO présent à la surface du catalyseur et un renforcement de l'interaction métal-support, entraînant une limitation de l'effet de frittage. La dispersion du métal est donc améliorée sur des supports pauvres en cérium, ce qui explique que la taille des particules de NiO passe de 26,3 nm pour 5Ni(80-20) à 20,8 nm pour 5Ni(60-40) et à 14,4 nm pour 5Ni(20-80) (Tableau B11).

2.3.3. Surface spécifique par la technique de Brunauer-Emmet-Teller (BET)

Les surfaces spécifiques des CZ sont données dans le Tableau B12 et diminuent avec un enrichissement en zirconium (de 95 à 39 $m^2.g^{-1}$). Lorsque les supports sont dopés avec du nickel, les surfaces baissent et les valeurs sont proches les unes des autres, comprises entre 62 et 78 $m^2.g^{-1}$ avec un minimum pour 5Ni(60-40). Ce résultat peut être expliqué par la coexistence de deux phénomènes antagonistes. D'un côté, la surface spécifique des CZ

diminue avec la teneur en cérium, mais d'un autre côté, la dispersion des particules de NiO à la surface de ces CZ augmente.

Catalyseur	Surface Spécifique (m ² .g ⁻¹)
(80-20)	95
(60-40)	88
(20-80)	39
5Ni(80-20)	70
5Ni(60-40)	62
5Ni(20-80)	78

Tableau B12 : Surface Spécifique des CZ et des systèmes de type 5Ni-CZ.

2.3.4. Spectroscopie Raman

Ces analyses sont le résultat d'une collaboration avec le Dr. M.A. Centeno de Universidad de Sevilla, Département de Chimie Inorganique et Institut des Sciences des Matériaux de Séville, en Espagne. Les spectres Raman ont été réalisés avec un microscope Horiva Jobin Yvon LabRam HR800, sans filtre, avec un laser vert He-Ne (531,14 nm) fonctionnant à 5 mW. Le microscope est équipé d'un objectif 50× et d'un trou confocal de 1000 μm. Le spectromètre Raman est calibré en utilisant un échantillon de silicium.

Afin de déterminer la structure des supports en fonction du rapport C/Z avec plus de précision que par DRX, les échantillons (80-20), (60-40) et (20-80) sont analysés par spectroscopie Raman et leurs spectres sont présentés dans la Figure B15.

Le support (80-20) donne un pic principal à environ 468 cm⁻¹ qui correspond au mode de vibration F_{2g} de la maille de type fluorite, actif en Raman. Deux autres bandes de faibles intensités sont visibles à environ 294 et 613 cm⁻¹, attribuées respectivement, comme précédemment, à un déplacement d'atomes d'oxygène de leur position idéale (cubique face centrée) vers une position tétraédrique et la présence de lacunes d'oxygène. Cet échantillon possède donc une structure de type pseudo-cubique (t''). Le spectre de (60-40) est tout à fait similaire à celui de (80-20) et la même conclusion peut être avancée. La bande vers 468 cm⁻¹ est moins intense et les deux petits pics sont légèrement déplacés vers des longueurs d'onde plus grandes : 305 et 630 cm⁻¹. Ce déplacement s'explique par l'incorporation plus importante d'atomes de zirconium dans la structure fluorite de la cérine, qui engendre des distorsions caractéristiques de la phase tétragonale [38]. Le support (20-80) enrichi en zirconium présente quant à lui un spectre Raman typique de la phase tétragonale de ZrO₂ avec des bandes à 249,

312, 458 et 623 cm^{-1} . Ces résultats concordent bien avec des études récentes menées par Liu et al. [24]. En se basant sur le diagramme de phases de Yashima et al. (Figure B3), il s'agirait de la structure tétragonale (t').

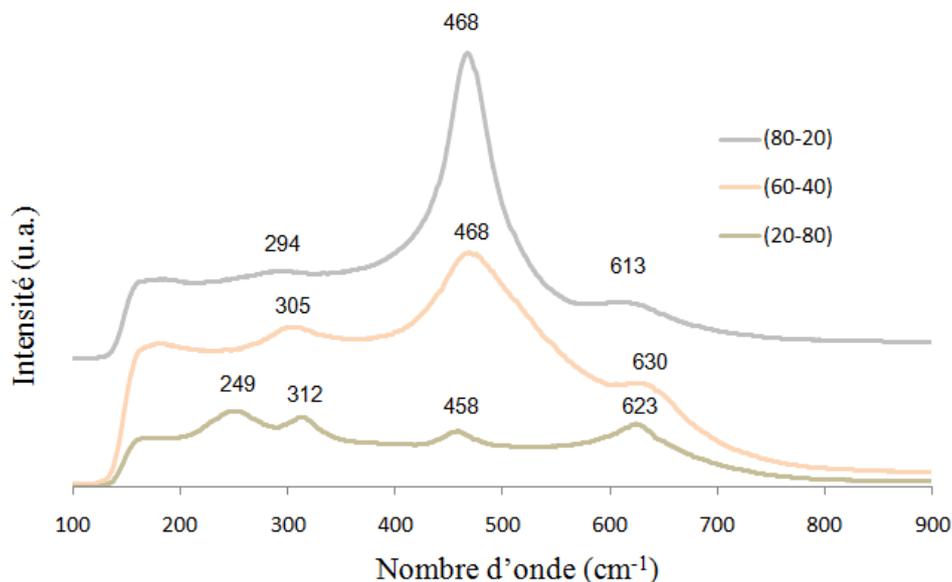


Figure B15 : Spectres Raman des différents supports.

Une fois la structure des supports identifiée, les échantillons chargés avec 5% massique de nickel sont étudiés. Deux zones distinctes sont observées au travers du microscope Raman, l'une d'aspect claire et l'autre plus obscure. La première donne des spectres Raman pour lesquels les bandes attribuées au support CZ sont plus intenses comparées aux signaux résultant des analyses dans la zone foncée. Ainsi, les parties claires contiendraient moins de métal que les parties obscures, et seront donc utilisées afin d'étudier les modifications de la structure CZ apportées par l'ajout de nickel (Figure B16).

De manière générale, ces solides présentent les mêmes bandes que les supports respectifs sans nickel. Aucun changement de phase des CZ n'est donc observé par addition de nickel. Par contre, les bandes sont élargies et déplacées vers des longueurs d'onde plus grandes sous l'effet de modifications de la symétrie des liaisons métal-oxygène du support. A noter que le spectre de 5Ni(80-20) ne ressemble pas à celui effectué à Cracovie, malgré le fait que la structure pseudo-cubique t'' soit commune aux deux. Cela est probablement dû à des conditions d'analyse différentes. Les spectres suivants seront donc comparés entre eux et pas à ceux effectués en Pologne.

Pour les catalyseurs 5Ni(80-20) et 5Ni(60-40), deux nouveaux pics sont observés à environ 230 et 570 cm^{-1} . Yisup et al. [26] les ont constatés dans des échantillons de type

Ni-Ce-O et les ont attribués à la formation de solutions solides ou à l'incorporation de cations Ni^{2+} dans la structure de la cérine. L'insertion de ces ions dans la CZ est confirmée par Raman pour 5Ni(60-40) et le phénomène est également visible pour 5Ni(80-20). L'intensité relative de ces signaux pour 5Ni(80-20) est surprenante car elle semble indiquer que le taux d'insertion de cations Ni^{2+} est comparable à celui de 5Ni(60-40), ce qui est en contradiction avec les résultats de DRX. Un autre signal, de faible intensité, est visible entre 1080 et 1180 cm^{-1} n'apparaît pas sur les spectres montrés). Il correspond à des liaisons métal-oxygène et est donc attribué à NiO. Les autres bandes de la phase cristalline de NiO (460 et 500 cm^{-1}) ne sont pas constatées mais elles pourraient se superposer à celles du support.

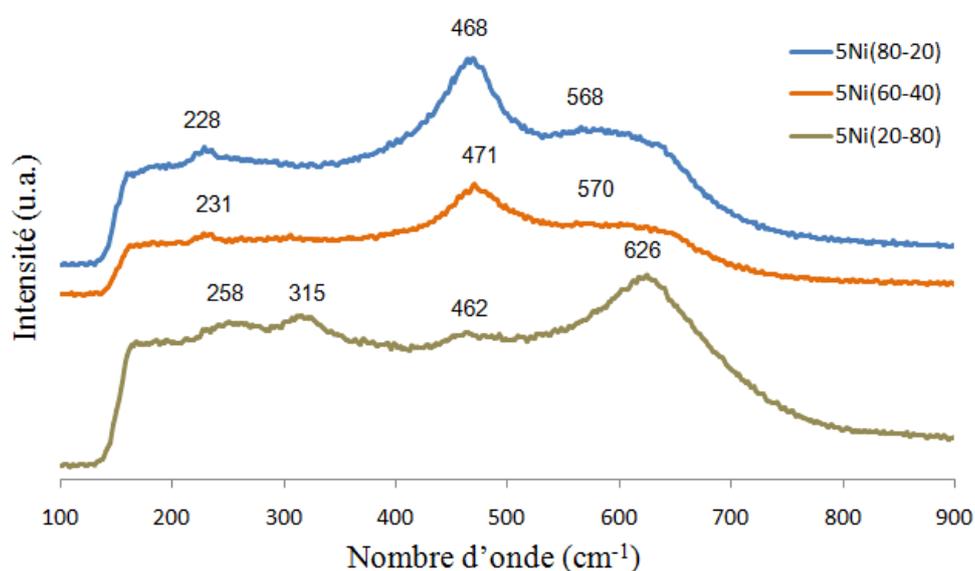


Figure B16 : Spectres Raman des systèmes 5Ni-CZ.

2.3.5. Réduction à température programmée (TPR)

Les profils TPR des systèmes 5Ni-CZ sont présentés dans la Figure B17.

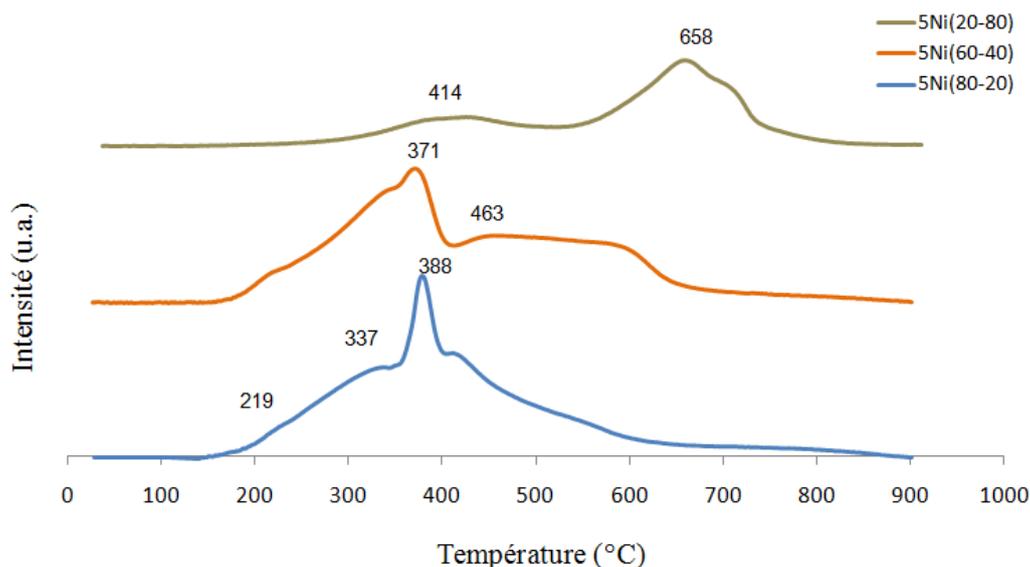


Figure B17 : Profils TPR des catalyseurs 5Ni-CZ.

Le profil TPR de 5Ni(60-40) diffère de celui de 5Ni(80-20) précédemment étudié, principalement par la présence d'une importante zone de consommation d'hydrogène vers 463 °C. En cela, il ressemble aux profils des matériaux 10Ni(80-20) et 15Ni(80-20), et indique la présence de cations Ni^{2+} incorporés dans la structure fluorite stœchiométrique. Toutefois, la zone de consommation de H_2 située vers 371 °C et associée à la réduction de NiO de surface est plus faible que dans le cas 5Ni(80-20). Ces observations se recourent puisque ces échantillons comportent la même quantité totale de nickel. Ainsi, un taux d'insertion de cations Ni^{2+} plus important implique une diminution de la phase NiO en surface. De la même manière, ce phénomène est encore accentué pour 5Ni(20-80) qui présente un pic principal à 658 °C et pour lequel le pic associé à la réduction de NiO est commun avec la large bande attribuée à la réduction de la cérique de surface, centrée sur 414 °C. On peut donc en conclure que la majorité du nickel est présente sous forme de cations Ni^{2+} insérés dans la CZ pour ce catalyseur. Cette tendance générale est en accord avec les observations issues des calculs DRX.

L'addition de nickel à la CZ a permis de faciliter la réduction de la cérique en abaissant sa température de réduction, comme démontré pour les échantillons Ni(80-20). Si les profils des catalyseurs 5Ni(80-20) et 5Ni(60-40) demeurent très similaires quant aux températures de leurs différentes zones de réduction, celui de 5Ni(20-80) démontre une forte diminution de la réductibilité du composé, avec un déplacement des pics vers des températures beaucoup plus élevées. Contrairement à la phase tétragonale (t) de la CZ, la structure pseudo-cubique (t') permet au matériau d'avoir une capacité de stockage d'oxygène similaire à la phase cubique

(c) car ses atomes d'oxygène sont mobiles et le défaut de cet élément dans la structure après réduction est compensé par la formation de lacunes d'oxygène. Parmi les 5Ni-CZ préparés, c'est donc 5Ni(60-40) qui présente les meilleures propriétés redox, en accord avec des travaux antérieurs [39-40]. En effet, Il a été démontré que l'addition de zircone jusqu'à 50-60% molaire dans la cérine augmente la mobilité de l'oxygène dans la structure et améliore le processus de formation de lacunes dans le bulk, alors qu'un ajout supplémentaire réduit cet effet bénéfique.

Le Tableau B13 indique la consommation totale d'hydrogène des systèmes 5Ni-CZ. En considérant que le nickel est complètement réduit après TPR et en tenant compte des teneurs issues de l'analyse élémentaire, le taux de réduction de la cérine est évalué. Il en résulte que ce paramètre est fortement lié au rapport C/Z. Les calculs effectués à partir des résultats TPR donnent les résultats suivants : 64, 75 et 88% de CeO₂ sont réduits pour 5Ni(80-20), 5Ni(60-40) et 5Ni(20-80) respectivement.

Catalyseur	Consommation H ₂ (mmol.g _{cat} ⁻¹)	Ce ³⁺ /Ce _{tot}
5Ni(80-20)	2,96	0,64
5Ni(60-40)	2,76	0,75
5Ni(20-80)	1,70	0,88

Tableau B13 : Consommation totale de H₂ des systèmes 5Ni-CZ.

Les matériaux seront pré-réduits à 400 °C dans le réacteur avant le test catalytique. Des analyses sont donc effectuées afin de déterminer l'état réel d'oxydo-réduction des catalyseurs lors des essais en méthanation de CO₂. Ainsi, préalablement à la TPR, une pré-réduction est effectuée dans des conditions similaires (sous un flux de 10% de H₂ dans N₂, la température est augmentée de l'ambiante à 400 °C avec une rampe de 4 °C.min⁻¹ et le palier est maintenu pendant 2 h) à celles menées in-situ dans le réacteur (rampe de 2 °C.min⁻¹ et palier maintenu 6 h) après s'être assuré que les résultats obtenus étaient identiques. Les profils obtenus pour les systèmes 5Ni(80-20) et 5Ni(60-40) sont illustrés dans les Figures B18a et B18b respectivement. Ces derniers sont comparés aux résultats issus de la TPR classique. Les graphiques sont présentés en fonction du temps et cette échelle a du être dilatée pour les TPR (classique et post pré-réduction) compte tenu de la variation des rampes de montée en température (15 °C.min⁻¹ contre 4 °C.min⁻¹ pour la pré-réduction).

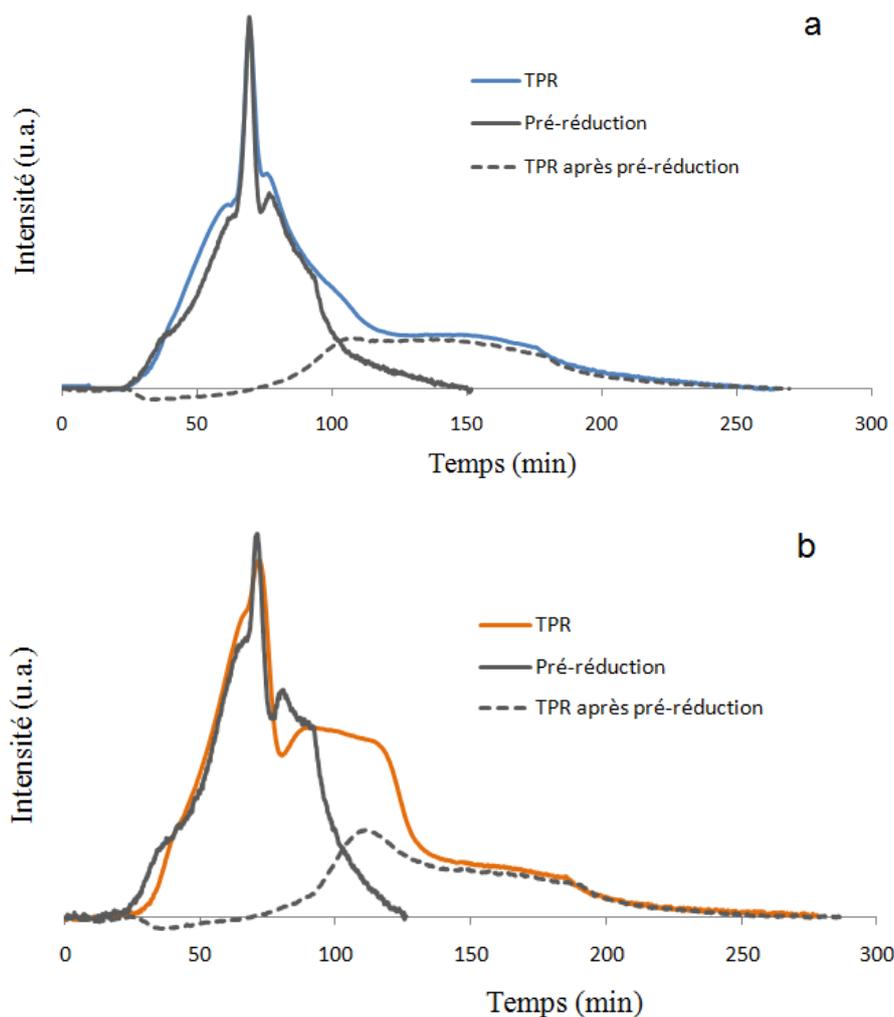


Figure B18 : Profils TPR comparés aux profils des expériences de type pré-réduction + TPR pour (a) : 5Ni(80-20) et (b) : 5Ni(60-40).

En se basant sur les conclusions tirées précédemment, il apparaît que l'oxyde de nickel est réduit lors du pré-traitement. L'épaule observée à plus haute température semble correspondre au petit pic secondaire qui apparaît sur le profil de NiO [32,41] ou bien il pourrait résulter de la réduction partielle des cations de type Ni^{2+} incorporés dans la structure fluorite de 5Ni(60-40). Par contre, le profil de la TPR qui s'en suit indique clairement qu'au moins une partie des Ni^{2+} insérés est préservée lors de la pré-réduction (présence du pic centré vers 110 min). Pour 5Ni(80-20), un signal de très faible intensité est détecté pour ce même temps, pointant probablement l'existence d'une faible quantité de cations insérés dans la maille de la CZ.

Le Tableau B14 compare la consommation d'hydrogène de ces différentes expériences. Pour les deux échantillons, les valeurs cumulées de la pré-réduction et de la TPR

qui s'en suit sont semblables à celles des TPR classiques associées, validant les résultats obtenus.

Catalyseur	Consommation de H ₂ (mmol.g _{cat} ⁻¹)			
	Pré-réduction (1)	TPR (2)	Somme (1+2)	TPR _{classique}
5Ni(80-20)	2,01	1,01	3,02	2,96
5Ni(60-40)	1,75	0,92	2,67	2,76

Tableau B14 : Consommation d'hydrogène pour différentes expériences menées sur les catalyseurs 5Ni(80-20) et 5Ni(60-40).

En couplant ces résultats avec ceux obtenus par TPR, on peut déduire l'état d'oxydo-réduction des catalyseurs de type Ni-CZ, dont le support est un oxyde mixte CZ riche en cérium (80-20) ou bien stœchiométrique (60-40), en fonction de la température de réduction. En l'absence de réduction, l'échantillon est composé d'oxyde de cérium, d'oxyde de nickel et de cations Ni²⁺ incorporés dans la structure de la CZ. A 400 °C, la cérine de surface et la phase NiO sont réduites en Ce³⁺ et Ni⁰ respectivement, mais les cations Ni²⁺ insérés sont préservés. A plus haute température, ces derniers sont à leur tour réduits en nickel métallique autour de 500 °C. Pour les systèmes constitués de CZ riche en zirconium (20-80), il devrait en être de même, à la différence que la réduction des cations Ni²⁺ insérés dans la structure de la CZ s'effectue à une température plus élevée, de l'ordre de 700 °C.

2.3.6. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La Figure B19 présente la partie correspondant au niveau d'énergie Ce 3d (courbes noires) des spectres des supports CZ pour lesquels le rapport C/Z a été varié.

Les signaux complexes du niveau Ce 3d sont décomposés en huit composantes (courbes grises). Les pics marqués par les lettres *u* et *v* appartiennent au niveau Ce 3d_{5/2} et Ce 3d_{3/2} respectivement [42-44]. Les pics *v'* et *u'* sont attribués à Ce³⁺ alors que les autres (*v*, *v''*, *v'''*, *u*, *u''* et *u'''*) correspondent à Ce⁴⁺ [45]. On constate que l'intensité relative des bandes caractéristiques de Ce³⁺ augmente avec la teneur en zirconium, comme l'ont déjà observé Granger et al. [46]. Bien que la cérine ou CeO₂ (Ce⁴⁺) puisse être transformée en Ce₂O₃ (Ce³⁺) par photoréduction sous exposition aux rayons X au cours de l'analyse [47], une autre raison peut induire cet effet et expliquer la tendance observée pour ce phénomène lorsque le rapport C/Z varie. Lors de la formation de la solution solide, la substitution de cations Ce⁴⁺ par des Zr⁴⁺ de taille plus petite entraîne une contraction de la structure qui pourrait être compensée

par la transformation spontanée des ions Ce^{4+} en Ce^{3+} (rayon ionique de 0,97 et 1,10 Å respectivement).

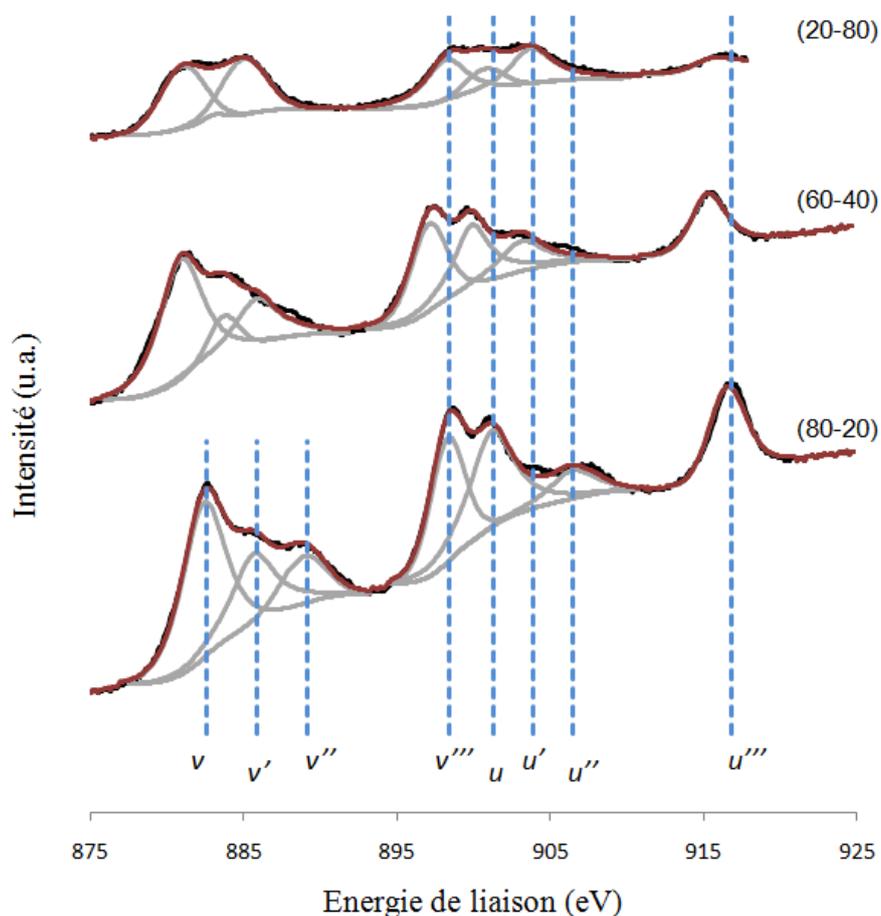


Figure B19 : Spectres XPS du niveau d'énergie Ce 3d des supports (80-20), (60-40) et (20-80).

Les catalyseurs 5Ni-CZ ont également été analysés par XPS et les compositions molaires obtenues pour l'ensemble des échantillons sont résumées dans le Tableau B15. Comme mentionné précédemment, le rapport Ce/Zr est toujours légèrement supérieur à celui trouvé pour le bulk par analyse élémentaire : 2,82 contre 2,77 pour les (80-20), 1,07 contre 1,04 pour les (60-40) et 0,18 contre 0,17 pour les (20-80), indiquant un enrichissement en cérium à la surface du catalyseur. La présence de nickel accentue d'avantage ce processus, quelle que soit la composition de l'oxyde mixte.

Les teneurs en nickel sont inférieures à celles calculées via l'analyse élémentaire pour le bulk : 3,7% contre 4,2% molaires pour 5Ni(80-20), 3,0% contre 3,8% pour 5Ni(60-40) et 2,7% contre 4,4% pour 5Ni(20-80). De plus, l'écart entre les valeurs pour le bulk et la surface s'accroît avec la teneur en zirconium. Pourtant, le diamètre moyen des particules de NiO calculé par DRX, diminue lorsque la CZ est enrichie en zirconium, ce qui devrait en

augmenter le rapport surface/volume. Il semblerait donc qu'un autre paramètre intervienne et il pourrait s'agir de l'incorporation des cations Ni^{2+} dans l'oxyde mixte. En effet, le taux d'insertion de ces espèces augmente avec la teneur en zirconium, diminuant la quantité de NiO à la surface du matériau.

Catalyseur	% Ce (3d)	% Zr (3d)	Ce/Zr	% Ni (2p3)	% O (1s)
(80-20)	22,6	8,0	2,82	-	69,4
(60-40)	17,1	16,1	1,07	-	66,8
(20-80)	5,6	31,6	0,18	-	62,8
5Ni(80-20)	24,8	8,0	3,12	3,7	63,5
5Ni(60-40)	12,3	11,4	1,08	3,0	73,3
5Ni(20-80)	6,6	31,1	0,21	2,7	59,5

Tableau B15 : Composition molaire de surface des systèmes de type Ni-CZ et 5Ni-CZ.

2.4. Les systèmes de type Ni-CZ par imprégnation

2.4.1. Analyse élémentaire

La composition massique des systèmes de type 5Ni-CZ préparés par imprégnation, déterminée par ICP, est présentée dans le Tableau B16. Les valeurs obtenues pour les catalyseurs synthétisés à partir d'un nitrate, comme sel de départ, sont proches des valeurs théoriques. Par contre, l'utilisation d'un acétate comme sel de départ conduit à des teneurs en nickel plus faibles. L'acétate de nickel est moins soluble que le nitrate de nickel et ne permet pas une imprégnation au "goutte à goutte". De ce fait, il est difficile de contrôler la quantité de nickel imprégnée à la surface du support avec ce sel.

Catalyseur	% Ce	% Zr	Ce/Zr	% Ni
5Ni(60-40)*acétate	45,0	28,4	1,58	4,0
5Ni(60-40)*nitrate	45,7	28,4	1,60	5,1
5Ni(20-80)*acétate	15,4	56,4	0,27	3,9
5Ni(20-80)*nitrate	15,3	56,3	0,27	5,2

Tableau B16 : Composition massique des systèmes de type 5Ni-CZ préparés par imprégnation.

2.4.2. Surface spécifique par la technique de BET

Les surfaces spécifiques des catalyseurs synthétisés par imprégnation sont comparées à celles des matériaux préparés par voie sol-gel. Les valeurs sont présentées dans le Tableau B17. Pour la série des catalyseurs 5Ni(60-40), les valeurs sont proches les unes des autres quelle que soit la voie de synthèse, comprises entre 61 et 67 m².g⁻¹. Pour la série des catalyseurs 5Ni(20-80), la préparation par voie sol-gel procure au matériau une surface spécifique bien plus grande que la procédure par imprégnation (78 contre 29 et 20 m².g⁻¹). Si cette variation peut paraître étonnante, elle est à relativiser puisque la valeur obtenue pour le support (20-80) est de 39 m².g⁻¹. Dans les deux cas, l'emploi d'un nitrate comme sel de départ génère une surface spécifique légèrement inférieure comparé à un acétate.

Catalyseur	Surface Spécifique (m ² .g ⁻¹)
5Ni(60-40)	62
5Ni(60-40)*acétate	67
5Ni(60-40)*nitrate	61
5Ni(20-80)	78
5Ni(20-80)*acétate	29
5Ni(20-80)*nitrate	20

Tableau B17 : Surface spécifique des systèmes 5Ni-CZ préparés par voie sol-gel et par imprégnation.

2.4.3. Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des catalyseurs synthétisés par différentes voies sont donnés dans la Figure B20. Quelle que soit la procédure suivie, aucune modification de la phase de la CZ n'est constatée. Ainsi, les systèmes 5Ni(60-40) se caractérisent par une structure pseudo-cubique et les systèmes 5Ni(20-80) par une structure tétragonale. Les pics caractéristiques de NiO à 37, 43 et 63 ° sont nettement plus intenses pour les matériaux préparés par imprégnation, ce qui est cohérent avec les caractéristiques de cette procédure de préparation. En effet, le support est préparé dans une première étape puis le nickel est déposé à sa surface. De cette manière, aucune incorporation de cations Ni²⁺ n'est attendue, augmentant ainsi la quantité du métal sous forme d'oxyde hors de la structure de la CZ.

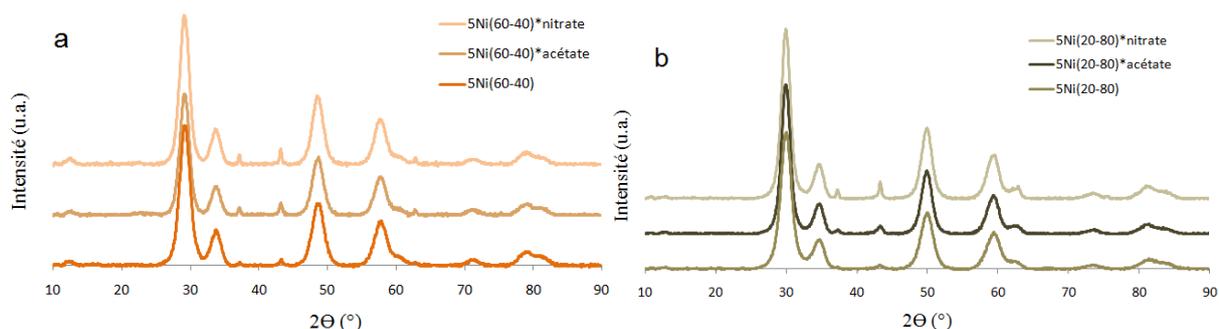


Figure B20 : Diffractogrammes des catalyseurs (a) 5Ni(60-40) et (b) 5Ni(20-80) préparés par diverses méthodes.

La taille des particules de CeZrO₂ et de NiO, ainsi que le paramètre de maille des systèmes 5Ni(60-40) et 5Ni(20-80) synthétisés par voie sol-gel et par imprégnation, calculés par DRX, sont répertoriés dans le Tableau B18.

L'imprégnation via un acétate induit des particules de NiO de tailles comparables à la synthèse par voie sol-gel : 22,2 et 13,3 nm pour 5Ni(60-40)*acétate et 5Ni(20-80)*acétate contre 20,8 et 14,4 nm pour 5Ni(60-40) et 5Ni(20-80). Par contre, l'imprégnation via un nitrate engendre des particules nettement plus grosses : 31,5 et 26,7 nm pour 5Ni(60-40)*nitrate et 5Ni(20-80)*nitrate respectivement. Ces résultats peuvent s'expliquer par une moindre quantité de nickel détectée par ICP pour les catalyseurs produits à partir d'un acétate comparé à ceux préparés à partir d'un nitrate (environ 4 et 5% massique respectivement).

Le sel de départ utilisé pour l'imprégnation n'a par contre pas d'influence sur le paramètre de la maille de la CZ : 5,287 et 5,290 Å pour les 5Ni(60-40)* et 5,178 et 5,176 Å pour les 5Ni(20-80)*. Ces valeurs sont largement supérieures à celles des catalyseurs produits par voie sol-gel et se rapprochent des valeurs calculées pour les supports seuls : 5,289 Å pour (60-40) et 5,181 Å pour (20-80). Ces résultats démontrent l'absence d'incorporation de cations Ni²⁺ dans la CZ.

Catalyseur	D CeZrO ₂ (nm)	D NiO (nm)	a (Å)
5Ni(60-40)	6,0	20,8	5,274
5Ni(60-40)*acétate	6,5	22,2	5,287
5Ni(60-40)*nitrate	6,4	31,5	5,290
5Ni(20-80)	6,4	14,4	5,152
5Ni(20-80)*acétate	7,0	13,3	5,178
5Ni(20-80)*nitrate	7,1	26,7	5,176

Tableau B18 : Paramètre de maille (a) et taille des particules (D) de CeZrO₂ et de NiO calculés pour divers systèmes de type Ni(80-20) et Ni-Rh/Ru(80-20).

2.4.4. Spectroscopie Raman

Un catalyseur imprégné a été sélectionné pour être analysé par spectroscopie Raman. Le spectre est donné dans la Figure B21. Il est dominé par un pic vers 481 cm^{-1} et il présente deux bandes autour de 309 et 608 cm^{-1} . On peut en déduire une structure pseudo-cubique de l'oxyde mixte CZ. De plus, le spectre ne comporte pas le pic vers 231 cm^{-1} attribué à la formation d'une solution solide par incorporation de cations Ni^{2+} dans la CZ de $5\text{Ni}(60-40)$ préparé par voie sol-gel. Il se rapproche plus de celui du support (60-40), confirmant les conclusions tirées de la DRX.

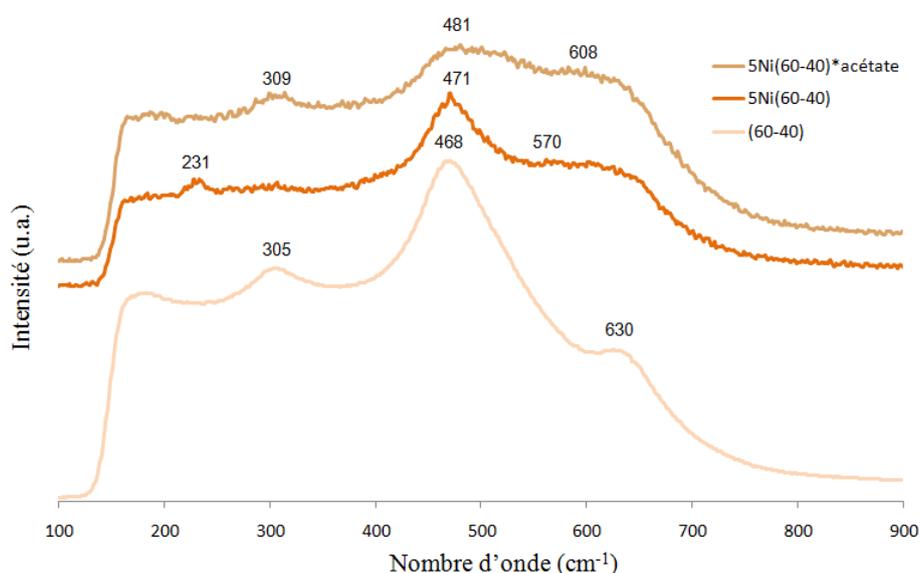


Figure B21 : Spectres Raman de (60-40) et de $5\text{Ni}(60-40)$ préparés par voie sol-gel et imprégnation.

2.4.5. Réduction à température programmée (TPR)

Les profils TPR des catalyseurs $5\text{Ni}(60-40)$ et $5\text{Ni}(60-40)^*$ sont présentés dans la Figure B22. Les trois matériaux présentent un pic principal caractéristique de NiO en surface, avec un léger déplacement de 356 à 383 °C pour $5\text{Ni}(60-40)^*\text{acétate}$ et $5\text{Ni}(60-40)^*\text{nitrate}$ respectivement. Contrairement au catalyseur $5\text{Ni}(60-40)$, les échantillons préparés par imprégnation ne connaissent pas de zone de réduction vers 463 °C attribuée aux cations Ni^{2+} incorporés dans la CZ. Ce résultat est en accord avec les informations tirées des méthodes de DRX et de spectroscopie Raman. De plus, on remarque que pour $5\text{Ni}(60-40)^*\text{nitrate}$, le pic de NiO est déplacé vers des températures plus élevées comparé à celui de $5\text{Ni}(60-40)^*\text{acétate}$ (383 °C contre $333-356\text{ °C}$), indiquant que l'interaction nickel-support est plus forte.

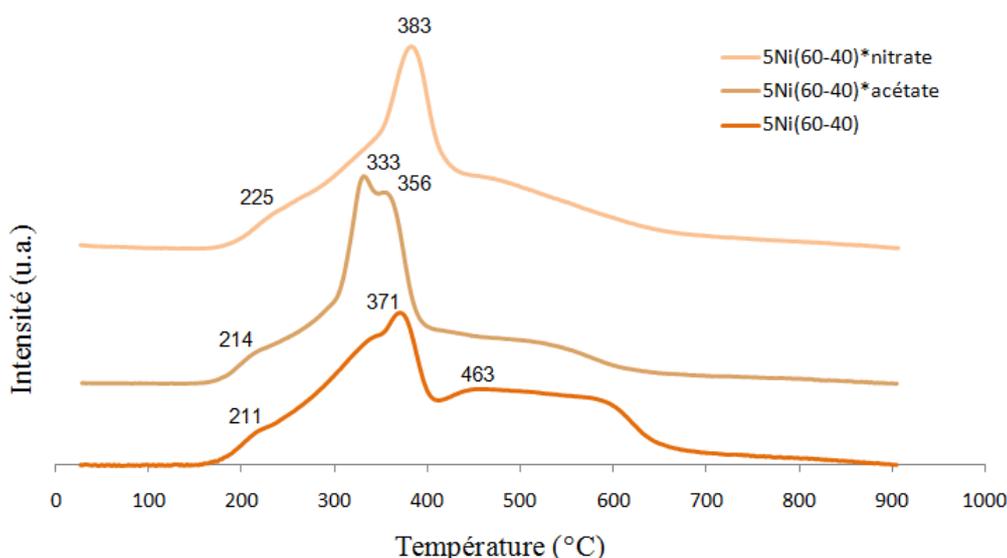


Figure B22 : Profils TPR des catalyseurs 5Ni(60-40) et 5Ni(60-40)*.

Le Tableau B19 donne la consommation d’hydrogène des systèmes 5Ni(60-40). Bien que leur profil TPR soient comparables, les deux catalyseurs synthétisés par imprégnation possèdent des propriétés redox différentes. Celui obtenu via un nitrate permet un pourcentage de réduction de la cérine similaire au système préparé par voie sol-gel (76 contre 75% respectivement). Celui formé via un acétate n’autorise que la réduction de 65% de la cérine.

Catalyseur	Consommation H ₂ (mmol.g _{cat} ⁻¹)	Ce ³⁺ /Ce _{tot}
5Ni(60-40)	2,76	0,75
5Ni(60-40)*acétate	2,43	0,65
5Ni(60-40)*nitrate	2,97	0,76

Tableau B19 : Consommation totale de H₂ des systèmes 5Ni(60-40) préparés par différentes voies.

2.4.6. Microscopie électronique à transmission (MET)

Un cliché MET de 5Ni(60-40)*acétate est présenté dans la Figure B23. Sur cette image, on observe une particule de nickel, d’un diamètre mesuré de 27,6 nm ainsi que de la cérine-zircone dont le diamètre expérimental d’une particule donne 6,9 nm. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles calculées par DRX (22,2 et 6,5 nm respectivement). Des analyses élémentaires par EDX sont effectuées sur cet échantillon, ainsi que sur 5Ni(60-40) (Figure B24). Les résultats des analyses élémentaires démontrent que les

proportions Ni/Ce/Zr sont relativement bien respectées (analyse globale) dans les deux cas et l'on constate une bonne homogénéité du rapport Ce/Zr dans les matériaux. Pour le catalyseur préparé par imprégnation, l'analyse locale n°3 confirme que la grosse particule est constituée de nickel, les autres indiquent que le métal est réparti de manière inhomogène à la surface de l'oxyde mixte de CZ. Pour celui synthétisé par voie sol-gel, la teneur de métal détectée est relativement homogène.

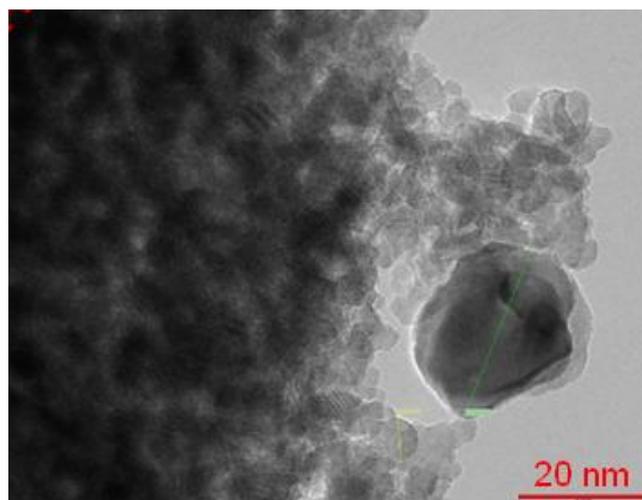


Figure B23 : Image MET d'un échantillon 5Ni(60-40)*acétate. La barre d'échelle représente 20 nm.

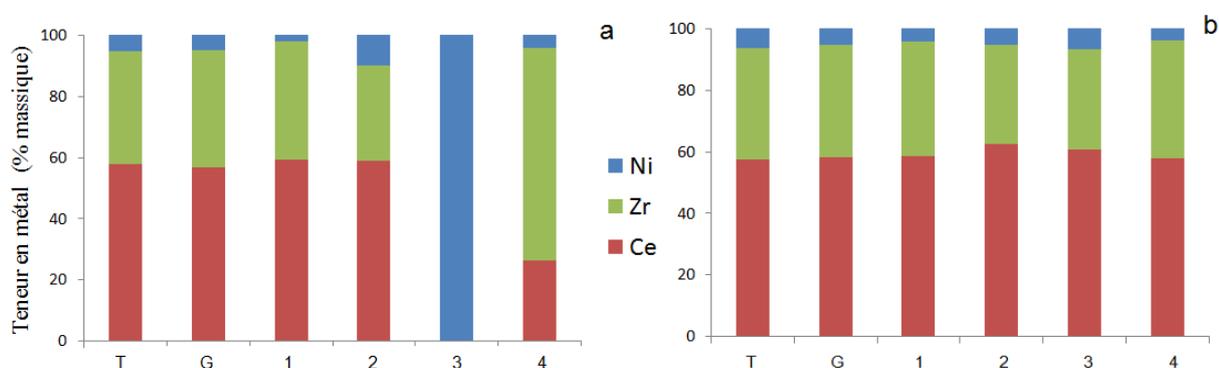


Figure B24 : Analyses réalisées par EDX : T (théorique), G (globale), 1-4 (analyses locales) de (a) 5Ni(60-40)*acétate et (b) 5Ni(60-40).

2.5. Les autres familles de catalyseurs

Dans cette section, d'autres séries de catalyseurs seront plus brièvement caractérisés. Un premier groupe est constitué des matériaux 5Ni-alumine, 5Ni-HY et 5Ni-silice, qui seront évalués en réactivité dans des premiers tests exploratoires, afin de comparer les performances

catalytiques de systèmes à base de nickel supporté sur différents supports. Un autre groupe comprend des systèmes 10Ni(80-20) calcinés à différentes températures pour évaluer l'effet de ce paramètre sur la réactivité. Un dernier groupe est formé par les catalyseurs monométalliques Co(60-40) et bimétalliques Ni-Co(60-40) dont le but est d'améliorer l'activité des systèmes Ni-CZ. Ces matériaux ont été chargés par 2,75% massique de cobalt car Ambroise et al. [20] ont montré par XANES que c'est la quantité qui pouvait être incorporée sous forme de cations Co^{2+} dans la structure de la CZ stœchiométrique.

2.5.1. Analyse élémentaire

La composition massique des matériaux étudiés dans cette section, déterminée par ICP, est présentée dans le Tableau B20. Les teneurs des métaux nickel et cobalt sont similaires aux valeurs attendues et le rapport Ce/Zr est très proche de la valeur théorique.

Catalyseur	% Ce	% Zr	Ce/Zr	% Ni	% Co
5Ni-alumine	-	-	-	5,0	-
5Ni-HY	-	-	-	4,7	-
5Ni-silice	-	-	-	4,9	-
2,75Co(60-40)	45,2	29,1	1,55	-	2,6
5Co(60-40)	-	-	-	-	4,9
2,25Ni-2,75Co(60-40)	43,8	27,7	1,58	3,2	2,5
5Ni-2,75Co(60-40)	42,5	27,5	1,55	4,4	2,4

Tableau B20 : Composition massique des systèmes 5Ni-CZ.

2.5.2. Diffraction des rayons X et BET

Les catalyseurs mentionnés ci-dessus sont analysés par DRX et certains diffractogrammes sont présentés dans les Figures B25 et B26. Les différentes structures attendues sont bien observées. Ainsi, les matériaux 5Ni-alumine, 5Ni-silice et 5Ni-HY affichent les raies caractéristiques de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (fiche JCPDS n° 50-0741), de SiO_2 (n° 42-0391) et de la zéolithe FAU de type Y [17]. Les systèmes de type Ni-Co(60-40) et 10Ni(80-20) possèdent une structure fluorite pseudo-cubique (fiche JCPDS n° 38-1436) et cubique face centrée (n° 24-0271) respectivement.

Pour les catalyseurs bimétalliques nickel-cobalt, les raies attendues pour Co_3O_4 (fiche JCPDS n° 43-1003) ne sont pas détectées. Il est vrai que l'on s'attend à ce que 2,75%

massique du métal soit incorporé dans la structure fluorite. Il est bon de signaler que pour 5Co(60-40), un allongement de la durée de l'analyse permet d'observer des signaux typiques de Co_3O_4 à 36,9, 44,9 et 65,2 °. Par contre les raies principales caractéristiques de NiO (37,3 et 43,2 °) sont observées pour 5Ni-2,75Co(60-40) et plus faiblement pour 2,25Ni-2,75Co(60-40). Ces observations indiquent que lorsque ces deux métaux sont ajoutés, le cobalt s'insère préférentiellement dans la maille de la CZ alors que le nickel est rejeté sous forme de NiO. Les rayons ioniques en coordination octaédrique (VI) des cations Co^{2+} et Ni^{2+} sont de 0,75 et 0,69 Å respectivement contre 0,84 Å pour le rayon ionique en coordination cubique (VIII) de Zr^{4+} dans l'environnement de la fluorite. L'insertion de cations Co^{2+} , de taille plus faible que les cations Zr^{4+} , engendre une déformation de la structure fluorite de la CZ. Mais ce phénomène serait accentué par l'incorporation de cations Ni^{2+} , de taille plus petite encore, ce qui augmenterait davantage les tensions créées dans la structure. La différence entre les rayons ioniques de ces deux cations divalents permet donc de justifier l'incorporation de cobalt plutôt que de nickel dans la CZ, pour des raisons de stabilité de la structure.

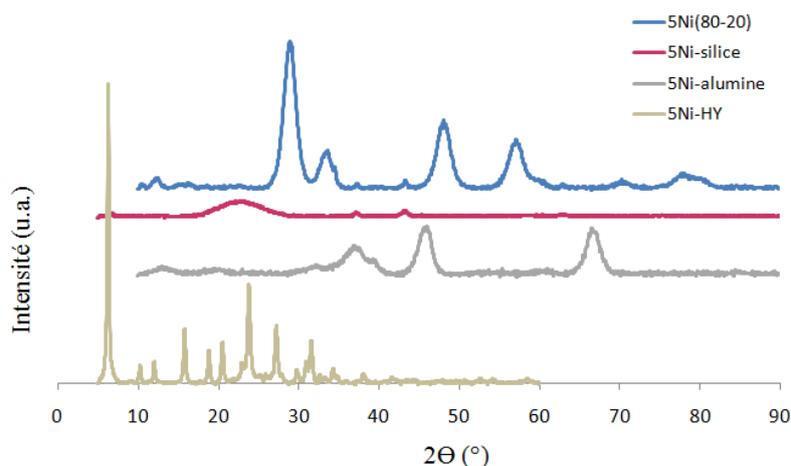


Figure B25 : Diffractogrammes des catalyseurs à base de nickel sur divers types de supports.

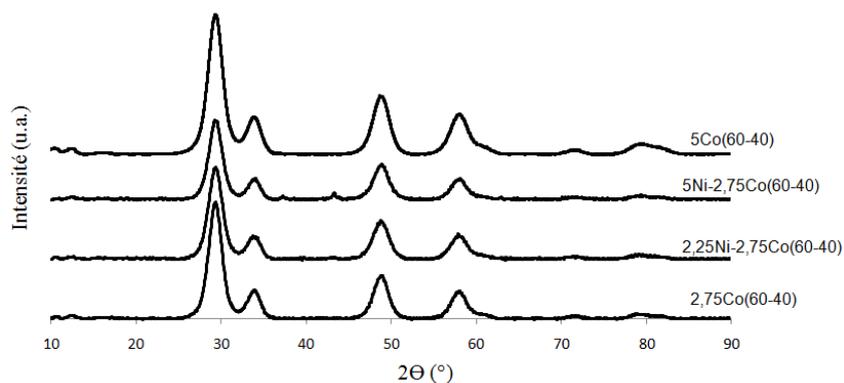


Figure B26 : Diffractogrammes des catalyseurs monométalliques Co(60-40) et des catalyseurs bimétalliques Ni-Co(60-40).

Les valeurs de divers paramètres calculés par DRX et les surfaces spécifiques obtenues par analyse BET sont données dans le Tableau B21 pour certains catalyseurs.

La taille des particules de NiO n'a pas pu être calculée pour 5Ni-alumine et 5Ni-silice car les pics caractéristiques de cet oxyde sont masqués par ceux du support. Cette valeur est comprise entre 11,2 et 26,1 nm pour les autres systèmes, dans le même ordre de grandeur que pour les matériaux précédemment étudiés. Le diamètre moyen de Co₃O₄ est de 8,9 nm dans 5Co(60-40) contre 20,8 nm pour NiO dans 5Ni(60-40). Le cobalt semble donc bien mieux dispersé que le nickel sur l'oxyde mixte.

Le paramètre de maille des systèmes bimétalliques Ni-Co-CZ (5,264 à 5,268 Å) indique une contraction de la structure par rapport à la CZ (5,289 Å), due à l'incorporation des cations Co²⁺ dans la structure fluorite. 5Ni(60-40) a conduit à une contraction plus faible de la maille (a=5,274 Å) alors que les cations Ni²⁺ devraient engendrer une déformation plus importante que les Co²⁺ de par leur rayon ionique respectifs. On en conclut donc que le taux d'insertion pour le cobalt est plus important que pour le nickel.

Les systèmes catalytiques possédant un support autre qu'une CZ donnent des surfaces spécifiques plus importantes, notamment 5Ni-HY et 5Ni-silice (438 et 560 m².g⁻¹ respectivement).

Catalyseur	D CeZrO ₂ (nm)	D NiO (nm)	D Co ₃ O ₄ (nm)	a (Å)	S.S. (m ² .g ⁻¹)
5Ni-alumine	-	-	-	-	193
5Ni-silice	-	14,6	-	-	560
5Ni-HY	-	-	-	-	438
5Co(60-40)	4,9	-	8,9	5,267	72
5Ni-2,75Co(60-40)	6,0	26,1	-	5,264	68
10Ni(80-20)-400°C	5,4	11,2	-	5,335	119
10Ni(80-20)-600°C	7,6	12,2	-	5,334	51

Tableau B21 : Surface spécifique et divers paramètres calculés par DRX.

2.5.3. Réduction à température programmée (TPR)

Les profils TPR des systèmes Ni-Co-CZ sont présentés dans la Figure B27. Les observations et hypothèses avancées ci-dessous résultent du travail d'Ambroise et al. [20] et des résultats présentés dans ce chapitre. Le support (60-40) présente deux zones de réductions centrées sur 582 et 715 °C, attribuées respectivement à la cérine de surface et de bulk, comme pour le (80-20). Pour 2,75Co(60-40), l'intégralité ou une majeure partie du cobalt devrait être

insérée dans la structure fluorite. On constate un déplacement des pics à 402 et 665 °C. Le deuxième est probablement dû au cobalt intégré dans la structure et à la cérine de bulk. Le profil de 5Co(60-40) indique que l'ajout de cobalt induit la formation de deux nouveaux pics à 368 et 390 °C attribués à la réduction de Co_3O_4 à CoO puis à Co^0 ainsi qu'à la cérine de surface. Le pic associé aux cations Co^{2+} inséré dans la CZ est déplacé à 612 °C. Enfin, l'addition de nickel à 2,75Co(60-40) engendre la formation d'un pic à 393 °C caractéristique de NiO et un déplacement de l'autre signal de 665 à 583 °C.

Ainsi, on peut conclure que l'insertion de cations Co^{2+} facilite la réduction de la cérine et que la présence d'oxyde de cobalt ou de nickel à la surface du catalyseur favorise davantage la réduction de la cérine ainsi que celle des cations Co^{2+} intégrés dans la CZ. Enfin, la comparaison de 5Ni(60-40) et 5Ni-2,75Co(60-40) montre que la réduction de NiO s'effectue à 371 et 393 °C respectivement. Il semblerait donc que la configuration avec une phase NiO de surface et des cations Ni^{2+} insérés dans la structure de la CZ favorise davantage la réductibilité du système aux basses températures, par rapport à l'association de NiO et de cations Co^{2+} insérés.

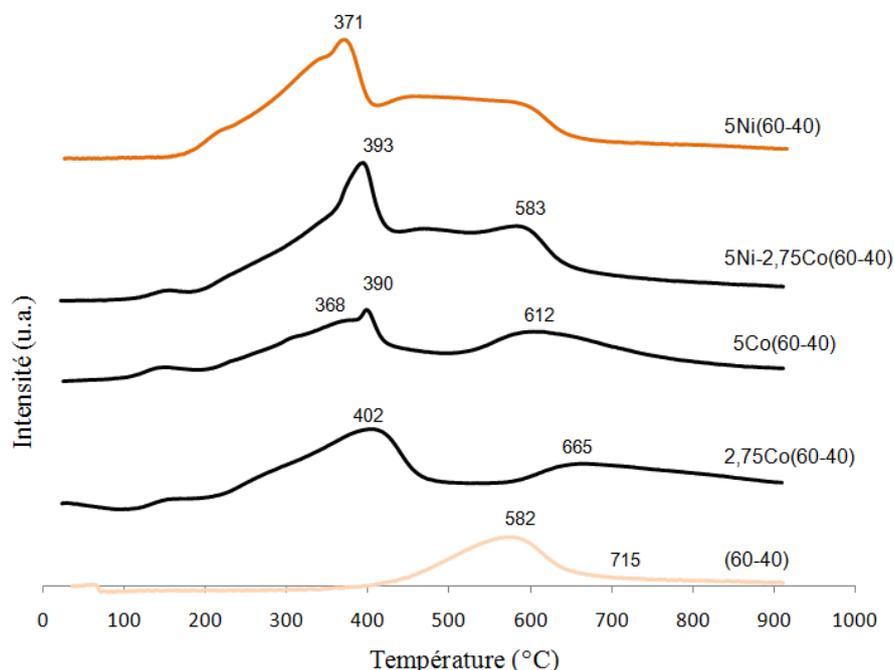


Figure B27 : Profils TPR des catalyseurs Ni-Co(60-40) et du support (60-40).

Les profils TPR des systèmes 10Ni(80-20) calcinés à différentes températures sont présentés dans la Figure B28. La présence de cations Ni^{2+} (pic centré vers 450 °C) est bien constatée et on peut noter que la réduction des différentes espèces (cérine, NiO et Ni^{2+}) est

facilitée lorsque la température de calcination est abaissée. Par exemple, NiO se réduit à 399 et 348 °C lorsque le matériau est réduit à 600 et 400 °C respectivement.

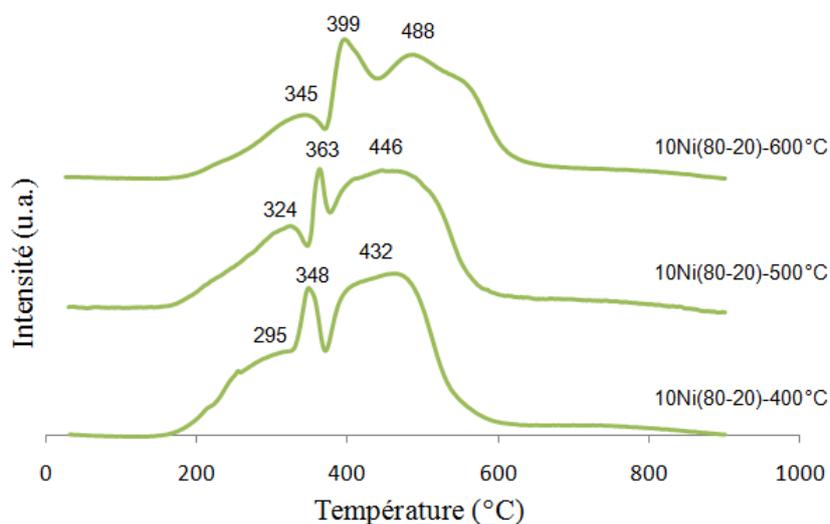


Figure B28 : Profils TPR des catalyseurs 10Ni(80-20) calcinés à différentes températures.

3. Conclusions

Des catalyseurs à base de nickel, notamment supporté sur des oxydes mixtes cérine-zircone, ont été synthétisés par deux méthodes différentes (pseudo sol-gel et imprégnation) pour être évalués dans la réaction de méthanation du dioxyde de carbone (chapitre III), et ont été caractérisés par une série d'analyses.

Les analyses élémentaires par ICP des échantillons ont démontré que les matériaux préparés contenaient les proportions désirées des différents éléments. La diffraction des rayons X a permis de vérifier l'obtention de la structure souhaitée dans tous les cas, et la formation de solutions solides CZ. Ainsi, les différentes préparations ont été validées par ces deux techniques.

Pour les systèmes de type Ni-CZ et Co-CZ, une phase oxyde (NiO ou Co₃O₄) est détectée par DRX, formant la phase active métallique (Ni⁰ ou Co⁰) à la surface du support après réduction. Il a été observé par TPR que l'addition de ces métaux à l'oxyde mixte de CZ facilite la réduction de la cérine.

Concernant les systèmes Ni(80-20), la spectroscopie Raman indique la formation de structures pseudo-cubiques. L'insertion partielle de cations Ni²⁺ dans la maille de la fluorite a été mise en évidence par DRX et TPR, notamment pour les catalyseurs 10Ni(80-20) et

15Ni(80-20). Les techniques de MEB et MET révèlent une phase CZ très homogène à la surface de laquelle des particules de NiO de tailles variables sont réparties de manière aléatoire.

L'ajout d'un métal noble (rhodium ou ruthénium) aux systèmes Ni-CZ facilite la réduction de la cérine et du nickel, et entraîne le rejet de ce dernier hors de la structure de l'oxyde mixte. De plus, le dopage de ces catalyseurs par un métal noble améliore la dispersion du nickel mais l'insertion de cations Ni^{2+} induit la formation de particules de NiO encore plus petites.

Pour les catalyseurs Ni-CZ, la spectroscopie Raman signale une structure pseudo-cubique (t'') pour les CZ (80-20) et (60-40) et une structure tétragonale (t') pour la CZ (20-80). Un enrichissement en zirconium dans la composition de la CZ entraîne une augmentation du taux d'insertion des cations Ni^{2+} et une amélioration de la dispersion de NiO en surface. Enfin, les analyses par TPR démontrent que le support CZ (60-40) possède les meilleures capacités redox.

Les catalyseurs préparés par imprégnation possèdent les mêmes structures respectives que ceux synthétisés par voie sol-gel, mais aucune présence de cations Ni^{2+} incorporés n'est détectée. La "voie acétate" engendre une meilleure dispersion des particules de NiO, une meilleure surface spécifique et facilite la réduction de la cérine, alors que la "voie nitrate" permet un meilleur taux de réduction de celle-ci.

Concernant les systèmes bimétalliques Ni-Co-CZ, une insertion préférentielle des cations Co^{2+} a été démontrée, le nickel étant rejeté hors de la structure de la CZ sous forme de NiO. De plus, le cobalt est beaucoup mieux disperser que le nickel à la surface de l'oxyde mixte.

Pour les autres catalyseurs, on peut noter la plus grande surface spécifique apportée par les autres types de supports (silice, alumine, zéolithe) et le fait que la réduction de la cérine soit facilitée lorsque la température de calcination du matériau catalytique est abaissée.

Concernant les perspectives, on peut noter qu'une quantification des cations Ni^{2+} insérés n'a pas été possible et qu'un projet pour une étude par XANES a été déposé afin d'accéder à ce paramètre important.

Références bibliographiques

- [1] P.V. Ananthapadmanabhan, N. Venkatramani, V.K. Rohatgi, A.C. Momin, K.S. Venkateswarlu, *J. European Ceram. Soc.* 6 (1990) 111-117.
- [2] A. Adamski, E. Tabor, B. Gil, Z. Sojka, *Catal. Today* 119 (2007) 114-119.
- [3] J.L. Rehspringer, J.C. Bernier, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 72 (1986) 67.
- [4] C. de Leitenburg, A. Trovarelli, J. Llorca, F. Cavani, G. Bini, *Appl. Catal. A* 139 (1996) 161-173.
- [5] C.E. Hori, H. Permana, K.Y.S. Ng, A. Brenner, K. More, K.M. Rahmoeller, D. Belton, *Appl. Catal. B* 16 (1998) 105-117.
- [6] A. Trovarelli, F. Zamar, J. Llorca, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, J.T. Kiss, *J. Catal.* 169 (1997) 490-502.
- [7] C. Petit, A. Kaddouri, S. Libs, A. Kiennemann, J.L. Rehspringer, P. Poix, *J. Catal.* 140 (1993) 328-334.
- [8] A.C. Roger, C. Petit, A. Kiennemann, *J. Catal.* 167 (1997) 447-459.
- [9] G. Siquin, C. Petit, J.P. Hindermann, A. Kiennemann, *Catal. Today* 70 (2001) 183-196.
- [10] J.C. Vargas, S. Libs, A.C. Roger, A. Kiennemann, *Catal. Today* 107-108 (2005) 417-425.
- [11] F. Romero-Sarria, J.C. Vargas, A.C. Roger, A. Kiennemann, *Catal. Today* 133-135 (2008) 149-153.
- [12] B. Koubaissy, A. Pietraszek, A.C. Roger, A. Kiennemann, *Catal. Today* 157 (2010) 436-439.
- [13] A.E. Aksoylu, Z. Misirli, I. Önsan, *Appl. Catal. A* 168 (1998) 385-397.
- [14] F.W. Chang, M.S. Kuo, M.T. Tsay, M.C. Hsieh, *Appl. Catal. A* 247 (2003) 309-320.
- [15] K. Parkhomenko, A. Tyunyaev, L.M. Martinez Tejada, A. Dedov, A. Loktev, I. Moiseev, A.C. Roger, *Mat. Sci. Eng.* 19 (2011) 012008.
- [16] J.C. Jansen, Z. Shan, L. Marchese, W. Zhou, N.v.d. Puil, T. Maschmeyer, *Chem. Comm.* (2001) 713-714.
- [17] H. Robson, K.P. Lillerud, *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*, Elsevier Science, 2001, p.156-158.
- [18] M.H. Youn, J.G. Seo, K.M. Cho, S. Park, D.R. Park, J.C. Jung, I.K. Song, *Int.J.Hydr.Energy* 33 (2008) 5052-5059.

- [19] R. Nedyalkova, D. Niznansky, A.C. Roger, *Catal. Commun.* 10 (2009) 1875-1880.
- [20] E. Ambroise, C. Courson, A.C. Roger, A. Kiennemann, G. Blanchard, S. Rousseau, X. Carrier, E. Marceau, C. La Fontaine, F. Villain, *Catal. Today* 154 (2010) 133-141.
- [21] L. Stronek, J. Majimel, Y. Kihn, Y. Montardi, A. Tressaud, M. Feist, C. Legein, J.-Y. Buzaré, M. Body, A. Demourgues, *Chem. Mater.* 19 (2007) 5110-5121.
- [22] T. Montini, A. Speghini, L. De Rogatis, B. Lorenzut, M. Bettinelli, M. Graziani, P. Fornasiero, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 13155-13160.
- [23] M. Yashima, H. Arashi, M. Kakihana, M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1994) 1067-1071.
- [24] L. Liu, Z. Yao, B. Liu, L. Dong, *J. Catal.* 275 (2010) 45-60.
- [25] A.V. Ghule, K. Ghule, T. Punde, J.Y. Liu, S.H. Tzing, J.Y. Chang, H. Chang, Y.C. Ling, *Mat. Chem. Phys.* 119 (2010) 86-92.
- [26] N. Yisup, Y. Cao, W.L. Feng, W.L. Dai, H.N. Fan, *Catal. Lett.* 99 (2005) 207-213.
- [27] M.F.L. Johnson, J. Mooi, *J. Catal.* 106 (1987) 502-505.
- [28] C. Louis, Z.X. Cheng, M. Che, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 5703-5712.
- [29] R.Gomez-Reynoso, J. Ramirez, R. Nares, R. Luna, F. Murrieta, *Catal.today* 107-108 (2005) 926-932.
- [30] P. Kumar, Y. Sun, R.O. Idem, *Energy Fuels* 21 (2007) 3113-3123.
- [31] A.M. Diskin, R.H. Cunningham, R.M. Ormerod, *Catal. Today* 46 (1998) 147-154.
- [32] S. Xu, X. Yan, X. Wang, *Fuel* 85 (2006) 2243-2247.
- [33] Y.H. Wang, H.M. Liu, B.Q. Xu, *J. Mol. Catal. A : Chem.* 299 (2009) 44-52.
- [34] D. Srinivas, C.V.V. Satyanarayana, H.S. Potdar, P. Ratnasamy, *Appl. Catal. A* 246 (2003) 323-334.
- [35] E. Mamontov, T. Egami, R. Brezny, M. Koranne, S. Tyagi, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 11110-11116.
- [36] M. Haneda, K. Shinoda, A. Nagane, O. Houshito, H. Takagi, Y. Nakahara, K. Hiroe, T. Fujitani, H. Hamada, *J. Catal.* 259 (2008) 223-231.
- [37] G. Ranga Rao, P. Fornasiero, R. Di Monte, J. Kasper, G. Vlaic, G. Balducci, S. Meriani, G. Gubitosa, A. Cremona, M. Graziani, *J. Catal.* 162 (1996) 1-9.
- [38] F. Zhang, C.H. Chen, J.C. Hanson, R.D. Robinson, I.P. Herman, S.W. Chan, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 1028-1036.
- [39] P. Fornasiero, R. Di Monti, G. Ranga Rao, J. Kaspar, S. Meriani, A. Trovarelli, M. Graziani, *J. Catal.* 151 (1995) 168-177.

- [40] P.P. Silva, F.A. Silva, L.S. Portela, L.V. Mattos, F.B. Noronha, C.E. Hori, *Catal. Today* 107-108 (2005) 734-740.
- [41] T. Sukonket, A. Khan, B. Saha, H. Ibrahim, S. Tantayanon, P. Kumar, R. Idem, *Energy & Fuels* 25 (2011) 864-877.
- [42] P. Burroughs, A. Hammett, A.F. Orchard, G. Thornton, *J. Chem. Soc.* 17 (1976) 1686.
- [43] A. Pfau, K.D. Schierbaum, *Surf. Sci.* 321 (1994) 71-80.
- [44] A.E. Nelson, K.K. Schulz, *Appl. Surf. Sci.* 210 (2003) 206-221.
- [45] F. Zhang, P. Wang, J. Koberstein, S. Khalid, S.W. Chan, *Surf. Sci.* 563 (2004) 74-82.
- [46] P. Granger, J.F. Lamonier, N. Sergent, A. Aboukais, L. Leclercq, G. Leclercq, *Topics in Catal.* 16-17 (2001) 89-94.
- [47] K. Bak, L. Hilaire, *Appl. Surf. Sci.* 70-71 (1993) 191-195.

CHAPITRE III : TESTS CATALYTIQUES

Dans un premier temps, les catalyseurs à base de nickel supporté sur différents matériaux (oxydes mixtes CZ, silice, alumine, zéolithe), caractérisés dans le chapitre II, seront évalués dans la réaction de méthanation de CO₂. Le système catalytique de type Ni-CZ se révélera être le plus performant.

Diverses études préliminaires seront alors réalisées pour optimiser le traitement des catalyseurs Ni-CZ ainsi que les paramètres réactionnels dans lesquels les tests catalytiques seront effectués. Des tests de courte durée seront menés pour étudier les performances des matériaux en fonction de la température, alors que des tests de longue durée seront réalisés pour étudier leur résistance à la désactivation au cours du temps.

L'effet de la charge de nickel sur les performances catalytiques sera déterminé en testant des matériaux de type Ni(80-20) pour lesquels la teneur en métal sera variée de 0 à 15% massique.

Les catalyseurs préparés dans le chapitre II, dans le but d'améliorer les résultats catalytiques du système 5Ni(80-20), seront également évalués. Ainsi, les effets du dopage par un métal noble, de la variation du rapport C/Z, de la méthode de préparation, et de l'utilisation de catalyseurs bimétalliques nickel-cobalt seront analysés.

Ensuite, des analyses par désorption thermo-programmée d'hydrogène seront effectuées pour estimer la surface de nickel métallique présent à la surface de différents supports, afin d'étudier le rôle de ces derniers dans la réaction de méthanation de CO₂.

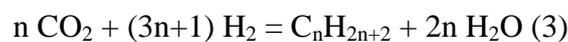
Pour finir, une étude tentera de déterminer les causes de la désactivation des systèmes catalytiques de type Ni-CZ au cours du temps.

Dans ce chapitre, la composition molaire du mélange de réactifs sera la suivante : CO₂/H₂/N₂ = 9/36/10 (correspondant à un rapport stœchiométrique CO₂/H₂ de 1/4) avec un flux total de 55 mL.min⁻¹. L'azote est utilisé comme étalon interne.

1. Mises au point

1.1. Etude thermodynamique

Dans les conditions expérimentales que nous avons choisies pour ces travaux de thèse, les différentes réactions mises en jeu sont la méthanation de CO₂ (1), la réaction de Reverse Water Gas Shift (2) et la formation d'alcane (3) ou d'alcène (4) :



Avant de démarrer les essais expérimentaux, une étude thermodynamique a été entreprise et servira de base de comparaison aux résultats obtenus avec les différents systèmes catalytiques préparés.

La composition de la phase gazeuse en sortie de réacteur, correspondant à l'équilibre thermodynamique a été calculée par simulation (minimisation de l'énergie de Gibbs) à l'aide du logiciel ProSim PlusTM. Le modèle NRTL (Non-Random Two-Liquid), mis au point par Renon et Prausnitz [1], adapté à la représentation des mélanges contenant de l'eau et des hydrocarbures [2], a été choisi pour cette étude.

Les calculs ont été effectués en considérant le système thermodynamique suivant : les réactifs sont le dioxyde de carbone et l'hydrogène et ils sont introduits dans des proportions stœchiométriques (CO₂/H₂ = 1/4). Les produits susceptibles de se former en présence de ces réactifs sont le méthane, le monoxyde de carbone, l'eau, l'éthane, l'éthylène, le propane, le propylène, le butane et le butène. S'ajoutent à cette liste les deux réactifs introduits pouvant n'être que partiellement convertis.

L'étude thermodynamique est réalisée dans une gamme de température allant de 0 à 400 °C et à pression atmosphérique (1 bar).

La Figure C1 récapitule les résultats obtenus et exprime la conversion de dioxyde de carbone, la sélectivité en méthane et le rendement en méthane (en %) en fonction de la température. On constate que thermodynamiquement, la conversion est relativement

importante (de 83 à 100%) et la sélectivité presque totale envers le méthane. Ces valeurs diminuent avec la température (notamment la conversion), donnant un rendement de 83% à 400 °C. En effet, la formation de méthane est une réaction exothermique qui est donc favorisée à basse température.

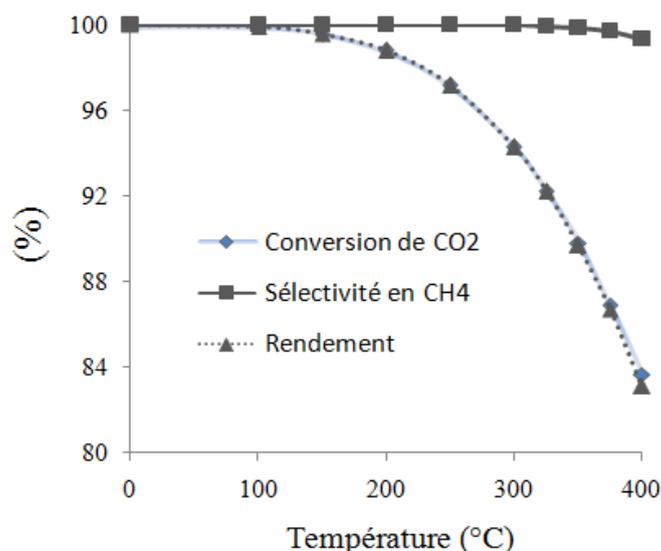


Figure C1 : Résultats des calculs thermodynamiques

La Figure C2 représente la composition gazeuse à l'équilibre obtenue avec ProSim PlusTM. L'eau formée sera piégée sous forme liquide en sortie de réacteur et n'entrera pas en compte dans les résultats catalytiques à venir, c'est pourquoi elle ne figure pas dans le graphique. A titre informatif, on obtient une teneur d'eau de 41% molaire à 350 °C. Il résulte des simulations thermodynamiques qu'à partir de 150 °C la conversion des deux réactifs n'est plus totale et que le monoxyde de carbone est le sous-produit principal (teneur jusqu'à 0,64% molaire à 400 °C). La concentration des autres produits formés est inférieure à 0,01% molaire. L'étude dévoile donc que dans la gamme de conditions étudiées, les réactions de Reverse Water Gas Shift et de formation d'alcanes/alcènes sont négligeables.

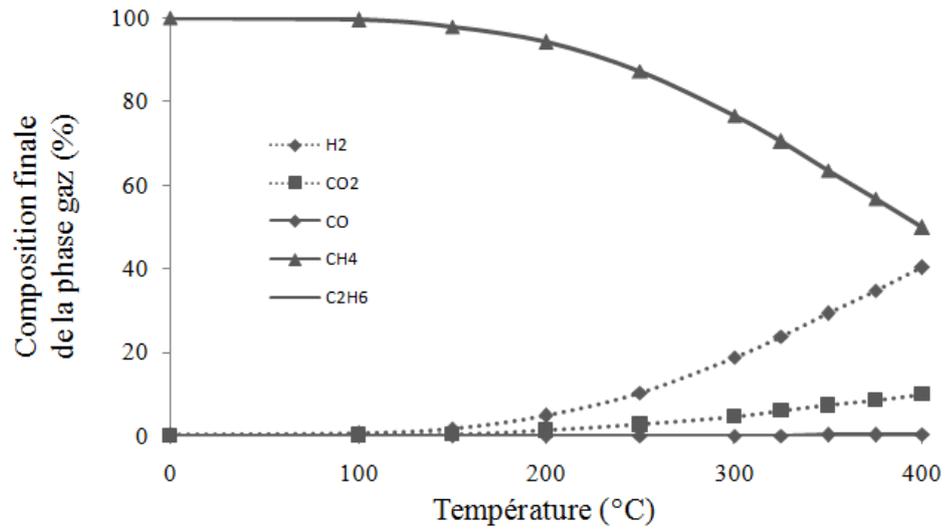


Figure C2 : Composition de la phase gaz à l'équilibre en fonction de la température.

1.2. Principe de l'appareillage

Les tests catalytiques ont été réalisés avec le bâti présenté dans la Figure C3.

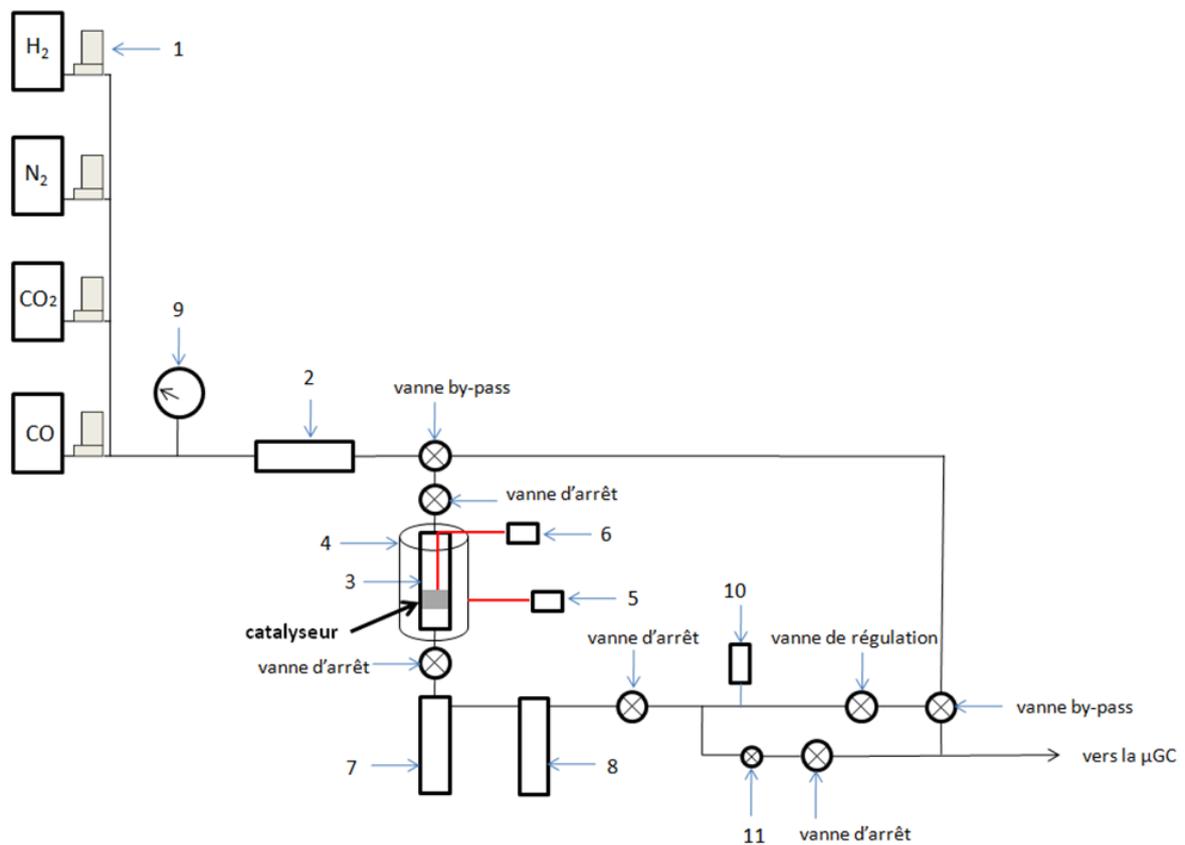


Figure C3 : Schéma du bâti catalytique.

Le bâti catalytique se compose de :

- bouteilles de gaz des différents produits
- débitmètres massiques électroniques Brooks (1) pour réguler les débits en entrée de réacteur
- un mélangeur (2) pour homogénéiser le flux de réactifs
- un réacteur tubulaire vertical à lit fixe (3), placé dans un four (4) dont la température de chauffage est contrôlée par un thermocouple externe (5) et par un thermocouple interne (6)
- deux pièges pour récupérer l'eau formée sous forme liquide : un à température ambiante (7) et un autre dit "froid", parcouru par un courant d'eau (8)
- une ligne chauffée à 100 °C jusqu'au micro-chromatographe (Hewlett Packard, Quad Series Micro GC) équipé de détecteurs TCD qui analyse la phase gazeuse en ligne à travers trois colonnes (plot alumine, poraplot Q et tamis moléculaire 5 Å)

Le montage comporte également un circuit "by-pass" qui court-circuite le réacteur, un manomètre (9), un capteur de pression (10) et une vanne millimétrique (11) afin de réguler la pression.

L'azote est ajouté dans le flux de réactifs et sert d'étalon interne. Ainsi, la conversion de CO₂ est calculée de deux manières différentes, permettant la détection d'éventuels problèmes instrumentaux au cours des essais :

$$\text{Par bilan carbone : } X_{CO_2}(\%) = \left(1 - \frac{CO_2}{CO_2 + CH_4 + CO + 2C_2H_6} \right) * 100$$

$$\text{Par l'étalon interne } N_2 : X_{CO_2}(\%) = \left(1 - \frac{CO_2 * (N_2)_{in}}{N_2 * (CO_2)_{in}} \right) * 100$$

La conversion d'hydrogène, les sélectivités des différents produits formés et le rendement global sont calculés comme indiqué ci-dessous :

$$X_{H_2}(\%) = \left(1 - \frac{H_2 * (N_2)_{in}}{N_2 * (H_2)_{in}} \right) * 100$$

$$\text{Sélectivité (exemple du méthane) : } S_{CH_4}(\%) = \frac{CH_4}{CO_2 + CO + 2C_2H_6 + CH_4} * 100$$

$$R(\%) = X_{CO_2} * S_{CH_4} / 100$$

1.3. Etude de la pré-activation

La nécessité d'avoir du nickel sous forme métallique dans le catalyseur pour effectuer la réaction souhaitée a été préalablement discutée. Il est donc important de pré-réduire le catalyseur avant de tester ses performances catalytiques et donc, d'optimiser ce pré-traitement. Pour cette étude, nous avons choisi de réduire le matériau 15Ni(80-20) sous un flux total H_2/N_2 (80/20) de $46 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, avec une VVH (Vitesse Volumétrique Horaire) de 21000 h^{-1} . Les différentes températures de réduction étudiées ont été déterminées d'après les résultats obtenus en TPR (section 2.3.5. chapitre II) : pas de réduction (catalyseur brut), $400 \text{ }^\circ\text{C}$ (cérine de surface et phase NiO réduites) et $500 \text{ }^\circ\text{C}$ (Ni^{2+} incorporés réduits). A $250 \text{ }^\circ\text{C}$, la cérine de surface devrait être réduite et la phase NiO partiellement réduite. Une rampe de $2 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ est utilisée pour cette étape, et la température maximale est maintenue durant 6 h. Ces analyses par TPR sont réalisées après avoir préalablement réduit le catalyseur à $400 \text{ }^\circ\text{C}$, et démontrent qu'un tel traitement réduit la phase NiO de surface alors que les cations Ni^{2+} insérés sont conservés. Les résultats sont présentés dans la Figure C4. Pour l'ensemble des tests visant à évaluer l'activité catalytique en fonction de la température, les valeurs indiquées résultent d'une moyenne de cinq analyses effectuées à intervalles de cinq minutes, une fois l'équilibre atteint.

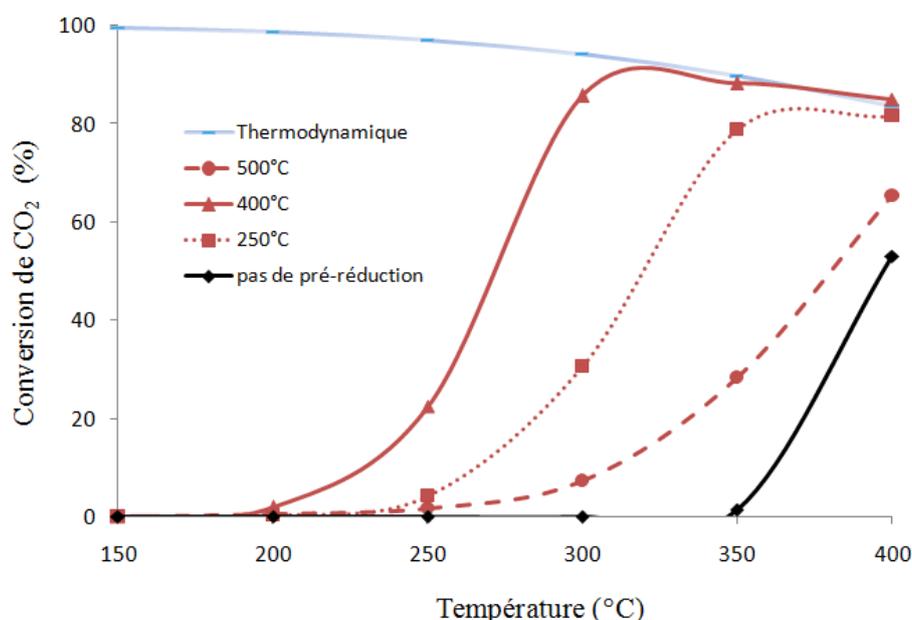


Figure C4 : Conversion de CO_2 en fonction de la température pour 15Ni(80-20) pré-réduit à différentes températures.

On constate que sans pré-activation, le catalyseur est complètement inactif jusqu'à 300 °C. A 350 °C, on observe 1,5% de conversion de CO₂ pour atteindre 53,1% à 400 °C. La TPR indique que NiO se réduit autour de 357 °C. De ce fait, on déduit que le catalyseur se réduit au cours du test sous le flux des réactifs (majoritairement de l'hydrogène) et s'active de cette manière.

Lorsqu'on pré-active 15Ni(80-20) à 250 °C, un début d'activité (0,3% de conversion) est détecté à 200 °C avec une sélectivité de 98,4% vers le méthane. Cette sélectivité est la plus basse observée, celle-ci ayant tendance à augmenter avec la conversion. La valeur thermodynamique est atteinte à 400 °C (81,6%).

Un pré-traitement à 400 °C augmente considérablement les performances catalytiques jusqu'à 300 °C (conversion de 85,7% contre 30,5% avec une pré-réduction à 250 °C). A 350 °C, la valeur thermodynamique est atteinte (88,2%).

A l'inverse, une pré-réduction à 500 °C conduit à une importante perte d'activité sur toute la gamme de température mesurée. La conversion n'est plus que de 7,4% à 300 °C et augmente seulement à 65,4% à 400 °C.

D'après ces premiers résultats, on constate que la pré-réduction est bénéfique à l'activité catalytique, mais que la température à laquelle elle est opérée joue également un rôle important. Ainsi, une pré-activation du catalyseur à 400 °C semble être optimale. D'après les résultats obtenus en TPR, les espèces de surface NiO et Ce⁴⁺ doivent donc être réduites afin d'optimiser l'activation du catalyseur. Par contre, la réduction des cations Ni²⁺ incorporés dans la structure fluorite entraîne une chute de l'activité et n'est donc pas souhaitable. Dans les tests suivants, tous les catalyseurs seront activés à 400 °C pendant 6 h dans les conditions décrites précédemment.

Pour chaque test, la phase liquide est récupérée à chaque pallier de température et est analysée par chromatographie en phase gazeuse (Agilent Tech. 6890N Network GC system sur une colonne ZB-Wax Plus, Zebron). La méthode employée permet l'analyse de nombreux produits oxygénés en plus de l'eau, tels que le méthanol, l'éthanol et l'acide acétique. Dans tous les cas, l'eau est le seul constituant détecté. Cette constatation reste valable pour l'ensemble des catalyseurs de type Ni-CZ évalués, c'est pourquoi seule la composition de la phase gazeuse sera discutée pour ces matériaux.

Contrairement aux prédictions des calculs thermodynamiques, la conversion de CO₂ augmente avec la température. En effet, bien que la réaction soit exothermique, l'activation de la molécule de CO₂, très stable, requiert un apport d'énergie important du fait de son inertie

chimique (elle se situe dans un puits énergétique). Cette énergie est fournie sous forme thermique.

1.4. Etude de la variation de la Vitesse Volumétrique Horaire (VVH)

Afin de déterminer la quantité de catalyseur à charger dans le réacteur permettant à la fois de s'affranchir des limitations diffusionnelles et de comparer au mieux les catalyseurs entre eux, une étude de la VVH a été menée. La vitesse volumétrique horaire a été variée de 21000 à 130000 h⁻¹ sur 5Ni(80-20) dans une gamme de températures allant de 200 à 400 °C. Les résultats sont présentés dans la Figure C5. Comme vu précédemment, l'activité catalytique augmente avec la température, mais aussi avec le temps de contact entre les réactifs et le matériau (inversement proportionnel à la VVH).

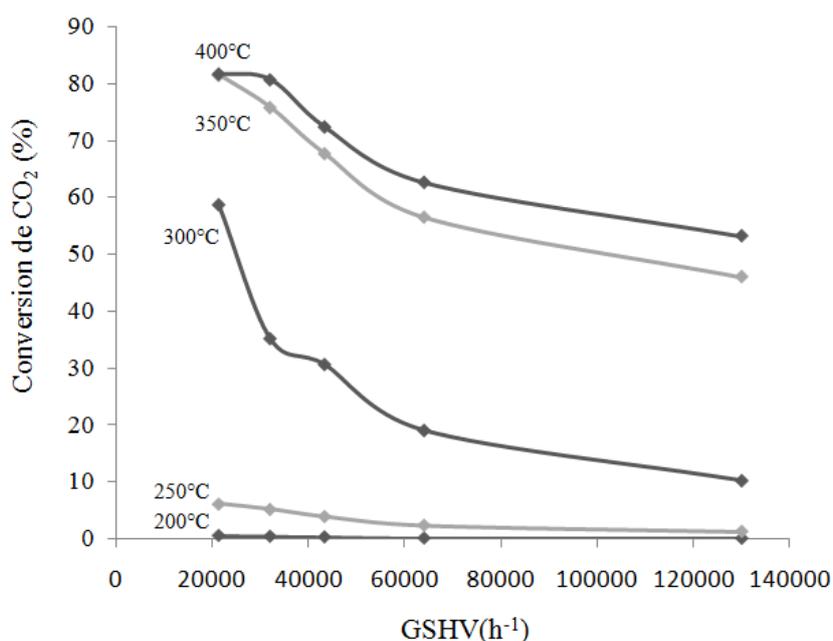


Figure C5 : Conversion de CO₂ en fonction du VVH et de la température sur 5Ni(80-20).

Pour toutes les températures analysées, les courbes présentent la même allure générale pouvant être divisée en deux phases principales : une pente raide pour les VVH comprises entre 21000 et 65000 h⁻¹, et une partie relativement constante jusqu'à 130000 h⁻¹. Des VVH de 32000 ou 43000 h⁻¹ semblent correspondre à des conditions de test à privilégier puisqu'elles se situent dans une zone linéaire des courbes indiquant que l'ensemble du lit catalytique est employé et qu'elles génèrent des conversions intéressantes. Cependant, les

résultats obtenus avec une VVH de 32000 h^{-1} sont très proches de la limite thermodynamique, ce qui rendra délicate la comparaison des performances catalytiques des systèmes entre eux. Pour cette raison, une VVH de 43000 h^{-1} sera sélectionnée pour l'ensemble des tests à suivre dans ce travail (sauf indication). Cela correspond à une masse de catalyseur de 150 mg dans nos conditions de flux.

De plus, les conversions obtenues à 350 et 400 °C sont très proches, et même équivalentes à une VVH de 21000 h^{-1} . Il semble donc préférable d'effectuer les futurs tests isothermes de stabilité à 350 °C.

1.5. Comparaison de différents systèmes catalytiques à base de nickel

Différents systèmes catalytiques à base de nickel ont été synthétisés et caractérisés (chapitre II) afin de comparer leur activité dans la réaction de méthanation de CO_2 . Les Figures C6a et C6b montrent les conversions de CO_2 et sélectivités en CH_4 obtenues avec les matériaux suivants : 5Ni(80-20), 5Ni-alumine, 5Ni-silice et 5Ni-HY. Des catalyseurs à base de nickel et de ruthénium, supportés sur Al_2O_3 et sur SiO_2 ont déjà été évalués pour cette réaction dans la littérature [3-6], et comparés avec TiO_2 [5-6]. Bien que ces études concluent que TiO_2 demeure le meilleur de ces trois supports, les deux autres constitueront une première base de comparaison pour l'oxyde mixte CZ de type (80-20). Dans une partie ultérieure de ce chapitre, une comparaison plus poussée sera effectuée entre nos meilleurs catalyseurs et ceux issus de la littérature.

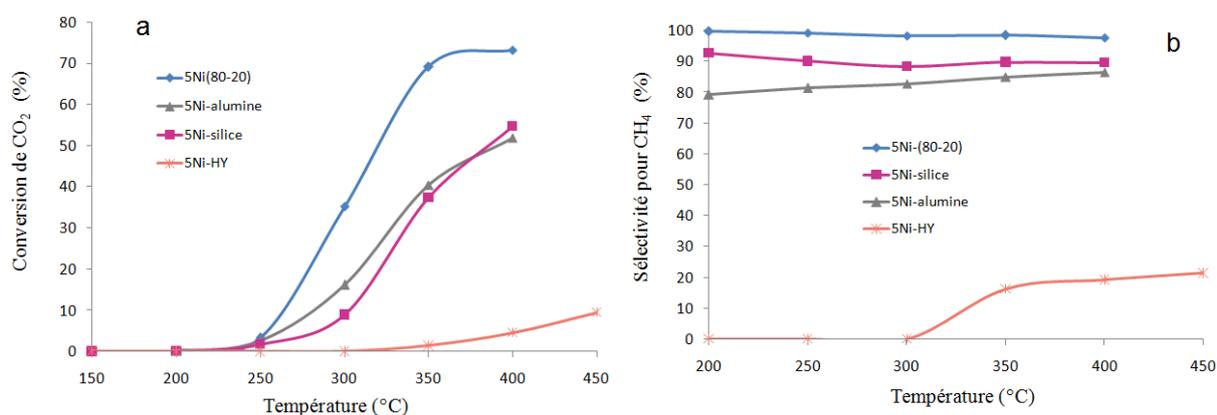


Figure C6 : Conversion de CO_2 (a) et sélectivité en CH_4 (b) pour divers catalyseurs à base de nickel.

Le système 5Ni-HY se distingue nettement des autres, affichant de très faibles conversions (1,4% à 350 °C) et sélectivité en méthane (16,3%). Le produit principal de

réaction est le monoxyde de carbone (82,5%). Le support acide de type zéolithe semble donc privilégier la réaction de RWGS.

5Ni-alumine démontre une activité (40,4% de conversion de CO₂) et une sélectivité en CH₄ (85,0%) moyennes à 350 °C.

5Ni-silice a été testé dans la réaction de reformage à sec du méthane par notre équipe de recherche et a notamment permis une augmentation de l'activité accompagnée d'une nette amélioration de la résistance à la désactivation comparée à des systèmes de type 5Ni-CZ [7]. Ces performances ont été attribuées à la forte dispersion du nickel sur ce support qui possède une importante surface spécifique de 560 m².g⁻¹ (section 2.5.2. chapitre II). En effet, la taille moyenne des particules de NiO calculée par DRX pour 5Ni-silice est presque deux fois inférieure à celle obtenue pour 5Ni(80-20) : 14,6 et 26,3 nm respectivement. Pour la réaction de méthanation de CO₂, les résultats obtenus sont comparables à ceux de 5Ni-alumine avec une conversion de 37,3% à 350 °C par exemple. Par contre, un gain de sélectivité est apporté par ce système sur toute la gamme de températures étudiée, avec une valeur de 90,0% à 350 °C.

A cette même température, 5Ni(80-20) induit des résultats supérieurs aux autres systèmes, avec une conversion de 69,1% et une sélectivité en méthane de 98,5%. Les caractéristiques pour lesquelles cet oxyde mixte a été choisi pourraient expliquer ce constat. Ainsi, son importante capacité de stockage d'oxygène [8,9] et ses propriétés redox sont susceptibles de favoriser l'activation de CO₂ qui est pressentie comme étant l'étape limitante de la réaction, et sa capacité à fortement disperser le nickel [10] doit permettre une bonne activité du métal. Par contre, la Figure C7 montre que 5Ni(80-20) est largement moins stable que 5Ni-silice (perte d'activité de 34 et 21% respectivement après 90 h sous flux à 350 °C).

L'évolution de la conversion de CO₂ à 350 °C en fonction du temps (Figure C7) pour 5Ni-alumine est atypique, avec une longue mise en régime au cours de laquelle l'activité augmente, puis une stabilisation à environ 40% de conversion de CO₂ après 120 h. La meilleure dispersion et l'importance de la surface spécifique de 5Ni-silice et de 5Ni-alumine sont des paramètres plaidant en faveur de leur résistance à la désactivation. La stabilité d'un catalyseur est un paramètre crucial, notamment pour une application industrielle. Malgré cela, 5Ni(80-20) se présente comme le système le plus prometteur au vue de son activité initiale, c'est pourquoi des travaux seront menés pour tenter d'améliorer sa résistance à la désactivation (partie 2. de ce chapitre). De manière plus générale, les recherches dans ce travail se focaliseront sur des catalyseurs de type Ni-CZ.

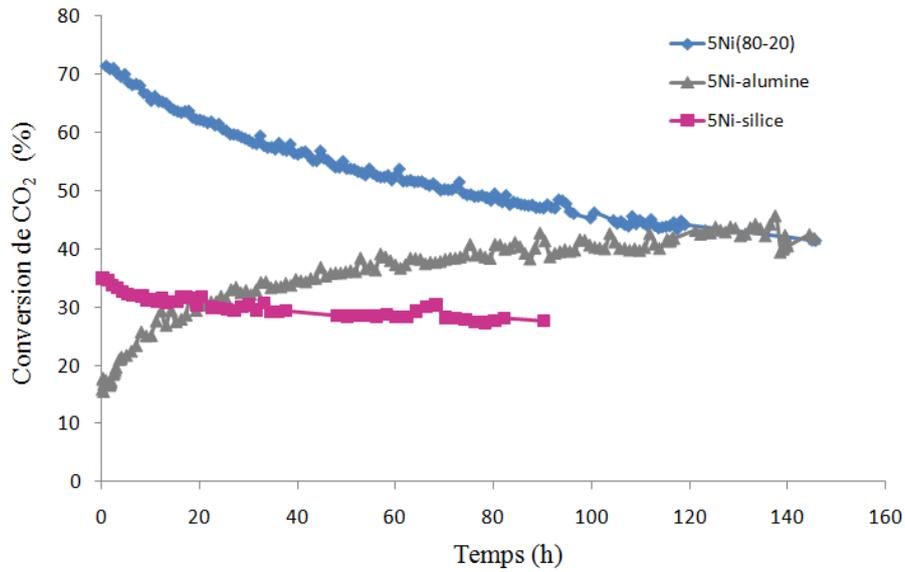
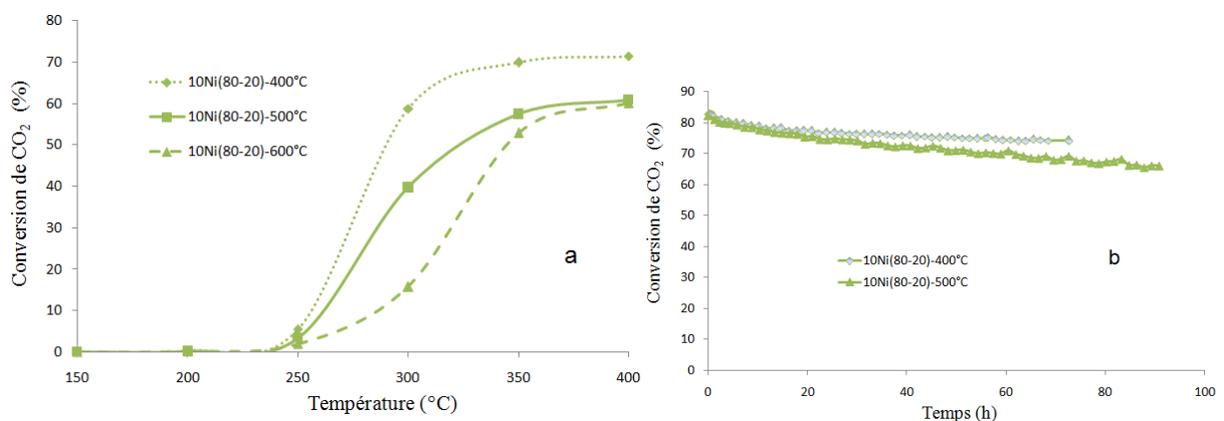


Figure C7 : Stabilité des systèmes en fonction du temps à 350 °C.

1.6. Etude de la température de calcination

La température de calcination est un autre paramètre de la préparation du catalyseur qui possède un impact important sur l'activité catalytique. 10Ni(80-20) a été calciné à 400, 500 et 600 °C puis évalué dans la réaction de méthanation de CO₂. Ces essais ont été effectués à une VVH de 87000 h⁻¹ afin de comparer les résultats sans être limité par la barrière thermodynamique.

La Figure C8a indique que l'activité catalytique est directement liée à la température de calcination, et qu'elle est favorisée lorsque l'échantillon est calciné à basse température.

Figure C8 : Conversion de CO₂ en fonction de la température (a) et du temps (b) pour les systèmes 10Ni(80-20) calcinés à différentes températures.

En effet, plus la température de calcination est élevée, plus les particules métalliques à la surface du matériau ont tendance à fritter. De plus, la surface spécifique et la réductibilité du catalyseur diminuent. Ces changements sont bien connus pour être néfastes en catalyse. Si l'agglomération des particules est à peine constatée via les calculs par DRX (diamètre moyen de 11,2 à 12,2 nm pour des calcinations à 400 et 600 °C respectivement), les deux autres phénomènes ont été clairement observés par BET et TPR (sections 2.5.2. et 2.5.3. chapitre II). La Figure C8b démontre que la stabilité du système est elle aussi améliorée lorsque la température de calcination est abaissée, bien que la modification soit légère (72,6 et 67,7% de conversion après 75 h pour les échantillons calcinés à 400 et 500 °C respectivement). Ceci dit, les catalyseurs sont pré-activés à 400 °C et testés jusqu'à cette température. Une calcination à 400 °C est donc périlleuse puisque la structure du catalyseur pourrait être modifiée lors de ces étapes et les caractérisations effectuées sur le matériau brut seraient alors incorrectes. D'autant plus que la réaction est exothermique, augmentant le risque de dépasser la température de calcination lors du test. Ainsi, les catalyseurs seront calcinés à 500 °C.

D'après les observations faites pour les systèmes possédant des supports différents, on peut estimer que le gain d'activité est dû à une meilleure réductibilité pour une température de calcination basse, alors que le gain de stabilité peut être attribué à une surface spécifique plus importante.

1.7. Etude de la charge de nickel

Les principaux paramètres de préparation et de traitement des catalyseurs, et de réaction étant fixés, une étude a été menée sur des systèmes de type Ni(80-20) afin d'évaluer l'effet de la charge de nickel sur l'activité catalytique. Cette teneur a été variée de 0 à 15% massique.

1.7.1. Activité catalytique en fonction de la température

La Figure C9 illustre la conversion de CO₂ en fonction de la température, de 150 °C à 400 °C et à une VVH de 43000 h⁻¹. Les résultats sont comparés aux valeurs thermodynamiques calculées par ProSim PlusTM. La sélectivité en méthane s'avérant proportionnelle à la conversion de CO₂, seul ce dernier paramètre sera discuté.

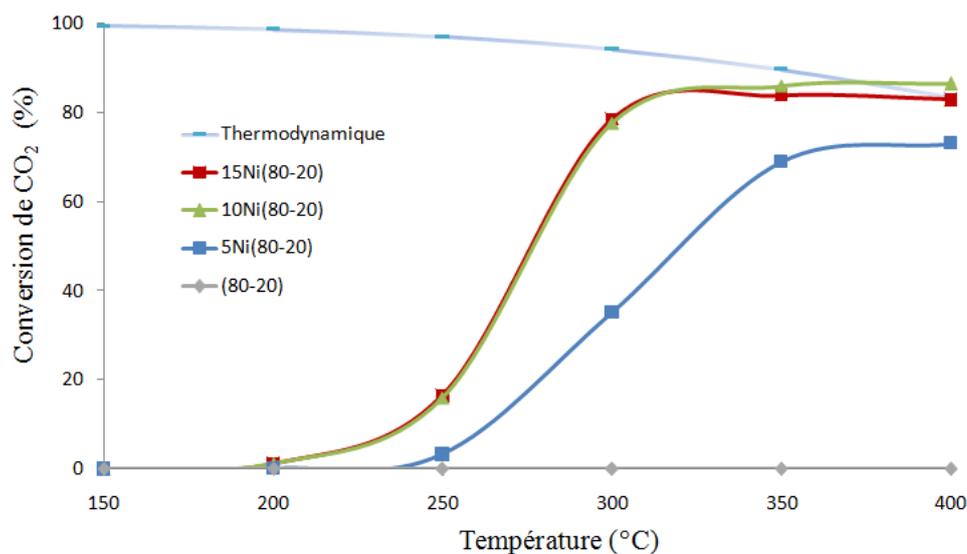


Figure C9 : Conversion de CO₂ en fonction de la température sur des systèmes Ni(80-20).

La première information importante tirée de ces résultats est que le support exempt de nickel, noté (80-20), est complètement inactif sur l'intégralité de la gamme de températures étudiée. Les trois systèmes contenant du nickel sont faiblement actifs à 200 °C (de 0,2 à 1,3% de conversion de CO₂ pour 5Ni(80-20) et 10Ni(80-20) respectivement) mais très sélectifs en méthane (au-delà de 98%), et leurs performances augmentent avec la température. A partir de 250 °C, une nette différence est observée entre le catalyseur 5Ni(80-20) et ceux plus fortement chargés en nickel. Le premier présente une activité plus faible et permet une conversion de CO₂ de 69,0% à 350 °C. 10Ni(80-20) et 15Ni(80-20) possèdent un profil de courbe superposable et supérieur au précédent, atteignant une conversion de CO₂ autour de 85% à 350 °C. De 350 à 400 °C, l'activité est stable, toute amélioration rendue impossible par la barrière thermodynamique. De plus, un très faible gain d'activité est obtenu entre ces deux températures pour 5Ni(80-20) dont les performances sont pourtant nettement inférieures aux valeurs thermodynamiques. Il est donc préférable d'effectuer des tests isothermes à 350 °C pour évaluer la stabilité des matériaux au cours du temps, en accord avec la littérature [11].

Le nickel métallique est reconnu comme étant la phase active pour la réaction de méthanation de CO₂ [4-6,12] et il est évident que sa teneur influence l'activité catalytique. Cependant, la conversion de CO₂ n'évolue pas de manière proportionnelle avec la charge en métal, puisque 10Ni(80-20) et 15Ni(80-20) présentent un comportement identique. D'autres facteurs interviennent donc dans le cas présent. En se référant aux résultats obtenus par DRX (section 2.1.3. chapitre II), nous savons que le catalyseur 5Ni(80-20) présente une dispersion du nickel inférieure aux deux autres systèmes, puisqu'il forme des particules de NiO plus

volumineuses réduisant le rapport surface/volume de la phase active métallique après réduction. Par ailleurs, la TPR a montré que la réduction de la cérine et de NiO est facilitée (abaissement de leur température de réduction) lorsque la charge de nickel augmente (section 2.1.5. chapitre II). Ces paramètres, bien connus pour avoir un impact significatif sur l'activité d'un catalyseur, se présentent comme de bons arguments pour expliquer les différences d'activité observées. De plus, diverses techniques de caractérisation ont mis en évidence une autre distinction majeure entre ces solides : la présence de nickel intimement lié avec le support sous forme de cations Ni²⁺ incorporés dans la structure fluorite, notamment observée pour 10(80-20) et 15(80-20). On peut alors se demander si cette insertion partielle serait également un facteur bénéfique en terme de performance catalytique. Ce point précis sera davantage discuté dans la section 2.2.2. de ce chapitre via des expériences réalisées par désorption à température programmée d'hydrogène.

1.7.2. Tests de longue durée

La stabilité des matériaux est évaluée sous flux à 350 °C pendant 150 h et les résultats sont représentés dans la Figure C10 et le Tableau C1. Les pourcentages indiqués sur la Figure C10 correspondant à la perte de conversion de CO₂, en valeur relative, rencontrée entre 0 et 50 h puis entre 50 et 150 h. La perte relative de conversion de CO₂ est calculée comme suit :

$$\text{Perte relative de conversion de CO}_2 (\%) = \frac{X_{t_1} - X_{t_2}}{X_{t_1}} * 100$$

où t1 et t2 sont des valeurs de temps sous flux (avec t2>t1) et X la conversion de CO₂ (en %).

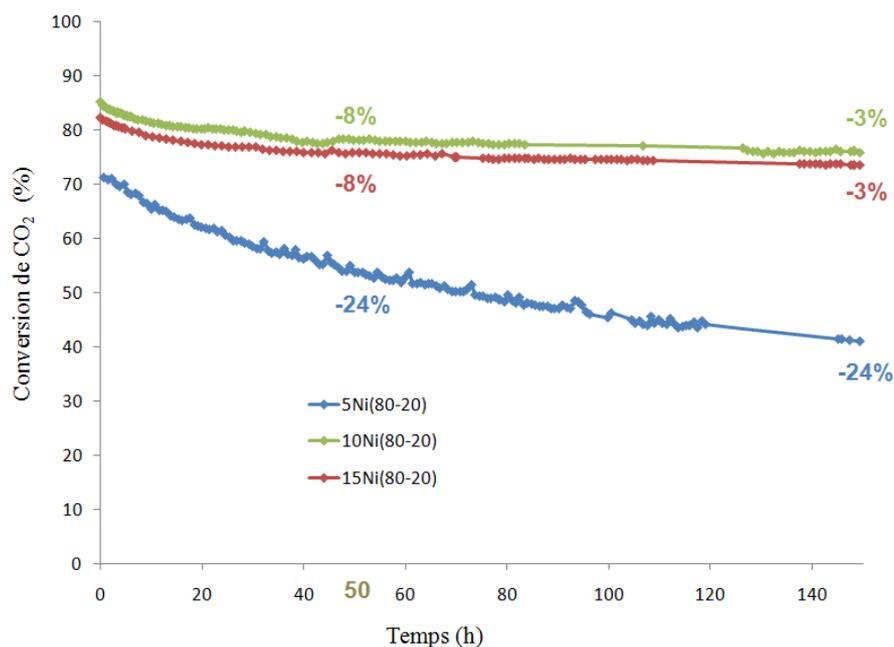


Figure C10 : Conversion de CO₂ à 350 °C pendant 150 h sur des systèmes Ni(80-20).

Le Tableau C1 récapitule les résultats. Les valeurs de conversion calculées par les deux méthodes différentes (bilan carbone et étalon interne azote) sont similaires. De plus, la conversion de H₂ est semblable à celle de CO₂, ce qui tend à prouver que la réaction de méthanation de CO₂ est presque exclusive. En effet, sa stœchiométrie donne un rapport H₂/CO₂ de 4/1 identique au flux de réactifs, contre 1/1 pour le RWGS. La production presque exclusive de CH₄ est cohérente avec cette observation, qui reste valable pour tous les tests présentés. Les valeurs de conversion données par la suite seront calculées pour le CO₂ par bilan carbone.

Les catalyseurs chargés avec 5, 10 et 15% massique de nickel présentent une conversion initiale de CO₂ de 72,2 ; 87,3 et 83,6% respectivement, en accord avec les valeurs obtenues précédemment. La sélectivité initiale pour CH₄ est presque totale (>98,5%) et baisse avec la conversion, formant principalement CO (jusqu'à 4,6%) et C₂H₆ en faible quantité (<0,7%) comme sous-produits. Les autres molécules pouvant potentiellement être formées, notamment des hydrocarbures saturés et insaturés, sont négligées (<0,1%).

5Ni(80-20) présente un comportement catalytique intéressant puisqu'il reste actif au cours des 150 h du test en maintenant une sélectivité importante pour le méthane (>94,7%). La production des sous-produits CO et C₂H₆ augmente alors progressivement pour atteindre 4,6 et 0,7% respectivement. Cependant, il ne parvient pas réellement à se stabiliser et connaît une désactivation lente et constante. Ainsi, sa conversion de CO₂ chute à 54,4% après 50 h

(représentant une perte relative de 24%) puis à 41,4% après 150 h (perte additionnelle de 24%).

Les profils d'activité des catalyseurs 10Ni(80-20) et 15Ni(80-20) sont une fois de plus similaires et fortement distincts de 5Ni(80-20). Entre 0 et 12 h de réaction, on observe une désactivation relativement importante et linéaire de l'ordre de 5%. Puis, entre 12 et 50 h, la baisse s'atténue et devient curviligne, représentant 3% supplémentaires. Cela fait la jonction avec la dernière phase, allant de 50 à 150 h, extrêmement stable et présentant une désactivation minimale de 3%. Après 150 h, 10Ni(80-20) et 15Ni(80-20) donnent une conversion de CO₂ de 75,9 et 73,2% accompagnée d'une très forte sélectivité en méthane de 99,1 et 98,7% respectivement. Les hypothèses avancées pour expliquer les différences de conversion peuvent, dans une certaine mesure, justifier les différences de stabilité. Il est néanmoins intéressant de noter que Strobel et al. [13] ont observé que la coexistence d'un métal (platine) à l'intérieur de la structure de divers oxydes mixtes de type CZ, et à sa surface, favorise significativement la mobilité de l'oxygène, améliorant les propriétés redox des matériaux. Cette configuration particulière crée aussi une interaction plus forte entre le support et la phase active présente à sa surface. Cela réduirait la mobilité des particules de NiO à la surface, limitant ainsi l'effet de frittage et serait donc synonyme de progrès en terme de stabilité.

Catalyseur	Temps (h)	Activité. S. (mol.g _{Ni} ⁻¹ .s ⁻¹)	X _{CO2} ¹ (%)	X _{CO2} ² (%)	X _{H2} (%)	S _{CH4} (%)	S _{CO} (%)	S _{C2H6} (%)
5Ni(80-20)	0	2,2	71,5	72,2	69,3	98,5	0,9	0,6
	50	1,7	54,0	54,4	52,1	97,2	2,2	0,6
	150	1,3	41,1	41,4	38,4	94,7	4,6	0,7
10Ni(80-20)	0	1,2	85,2	87,3	83,4	99,7	0,3	0,0
	50	1,1	78,1	80,1	77,1	99,2	0,7	0,1
	150	1,1	75,9	78,7	75,0	99,1	0,9	0,1
15Ni(80-20)	0	0,8	82,3	83,6	80,3	99,5	0,5	0,0
	50	0,7	75,8	76,9	74,0	98,9	1,0	0,1
	150	0,7	73,2	74,5	71,4	98,7	1,2	0,1

Tableau C1 : Récapitulatif des résultats obtenus sur des systèmes Ni(80-20). L'activité spécifique (Activité S.) est exprimée en mol_{CO2transformé}.g_{Ni}⁻¹.s⁻¹. X_{CO2}¹ est calculée par bilan carbone et X_{CO2}² avec l'étalon interne N₂.

L'activité spécifique, exprimée en moles de CO₂ transformées par gramme de nickel et par seconde, est également donnée dans le Tableau C1. Il est intéressant de constater que 5Ni(80-20) se présente comme le catalyseur le plus efficace vis-à-vis de ce critère de sélection. Au départ, son activité spécifique est de 2,2 contre 1,2 pour 10Ni(80-20) mais leurs

valeurs respectives se rapprochent après 150 h (1,3 contre 1,1) du fait de la forte désactivation de 5Ni(80-20).

5Ni(80-20) est donc le catalyseur qui donne la conversion de dioxyde de carbone, la sélectivité en méthane et la résistance à la désactivation les plus basses, ce qui laisse présager une marge notable d'amélioration. D'autre part, il conduit à une activité spécifique initiale plus importante. Sans oublier que dans une optique industrielle, il est intéressant de mettre au point un catalyseur avec une teneur minimale en nickel pour des raisons économiques et environnementales (le nickel étant toxique). De ce fait, une série d'expériences sera dédiée à l'optimisation du système 5Ni(80-20).

La Figure C11 illustre les résultats obtenus sur des tests plus longs, confirmant les observations faites précédemment. 10Ni(80-20) est stable sur 300 h avec une conversion finale de CO₂ de 74,7% et une sélectivité en CH₄ de 98,8%.

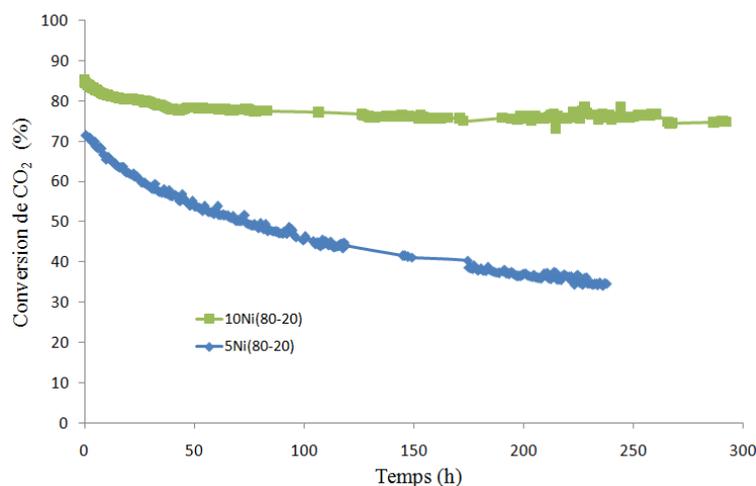


Figure C11 : Conversion de CO₂ à 350 °C sur des systèmes Ni(80-20) en fonction du temps.

1.8. Limitations diffusionnelles

Afin de déterminer si la réaction de méthanation de CO₂ est limitée par le transfert de masse entre les grains (externe) ou dans les pores du catalyseur (interne) dans nos conditions opératoires, le critère de Weisz et Prater a été étudié [14]. Il a ainsi été démontré qu'une réaction catalytique n'est pas limitée par ces phénomènes si l'inégalité suivante est vérifiée :

$$(R_p^2/D_e)*(1/c)*r < 1$$

où R_p = le rayon de la particule, D_e = la constante de diffusion du gaz applicable aux pores de l'oxyde (1-3% de D , la constante de diffusion ordinaire), c = la concentration de ce gaz, et r = la vitesse apparente de réaction.

Pour définir si ce critère est vérifié pour l'ensemble des catalyseurs de type Ni-CZ testés, les paramètres sont choisis de manière à maximiser la valeur du numérateur et à minimiser celle du dénominateur (cas le plus défavorable).

Par microscopie électronique, on observe des particules d'un diamètre de grains compris entre 5 et 100 μm . La taille la plus grande est retenue, ce qui donne un R_p de $5 \cdot 10^{-3}$ cm. Maatman et al. [15] ont réalisé une étude cinétique sur la méthanation de CO_2 sur des systèmes de type Ni- Al_2O_3 . Ils ont trouvé que CO_2 possède la constante de diffusion la plus faible parmi les molécules entrant en jeu dans la réaction, en se basant sur les travaux de Weisz et al. [14]. La valeur de D_{CO_2} est de $0,32 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, qu'ils divisent par cent pour minimiser le dénominateur, donnant un D_e de $3,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Pour minimiser c_{CO_2} , la plus forte conversion, d'environ 85%, doit être utilisée mais une valeur de 90% a été retenue. Prenant en considération ce taux de conversion, le flux entrant total et celui de CO_2 (55 et 9 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ respectivement), ainsi que le bilan de la réaction qui transforme 5 mol de réactifs en 3 mol de produits, la valeur estimée de c_{CO_2} est de $1,04 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$. Pour finir, le calcul de r , la vitesse apparente de réaction, est basé sur la mesure de densité des catalyseurs (environ $2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) et sur le taux de conversion de CO_2 (90%), et donne une valeur de $7,27 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Pour récapituler, le calcul numérique qui en résulte est :

$$((0,005)^2/0,0032) \cdot (1/1,04 \cdot 10^{-6}) \cdot 7,2 \cdot 10^{-5} = 0,54 < 1$$

Dans ce cas extrême, le critère de Weisz et Prater est vérifié et on peut donc conclure qu'il n'y a pas de limitations diffusionnelles au cours des tests catalytiques effectués dans ce travail.

2. Amélioration du catalyseur 5Ni(80-20)

Cette section sera dédiée à l'optimisation du catalyseur 5Ni(80-20) dans le but d'améliorer son activité catalytique, ainsi que sa résistance à la désactivation.

Plusieurs solutions permettant d'atteindre ces objectifs sont répertoriées dans la littérature. En effet, il a été démontré que les performances catalytiques de systèmes bimétalliques nickel-cobalt surpassent celles des catalyseurs monométalliques associés dans la réaction de reformage du méthane [16,17]. L'addition de métaux nobles tels que le rhodium, le ruthénium, le platine ou le palladium, stabilisent des catalyseurs à base d'oxydes mixtes comme LaCoO_3 [18] ou Ni/MgO [19]. Cet effet a déjà été observé au sein de notre groupe sur des systèmes CZ à base de cobalt pour le reformage de l'éthanol [20]. Le rapport Ce/Zr est un autre paramètre qui est bien connu pour influencer de manière conséquente l'activité catalytique de systèmes de type CZ dans des applications très variées comme la réduction des NO_x dans les catalyseurs trois voies [21], l'oxydation partielle du méthane [22] ou encore le reformage du méthane [23,24]. Ces trois possibilités seront étudiées, et pour finir, une comparaison sera menée entre la préparation des matériaux par méthode pseudo sol-gel et par imprégnation.

2.1. Dopage par des métaux nobles

2.1.1. *Activité catalytique en fonction de la température*

Le catalyseur 5Ni(80-20) est dopé par 0,5% massique de rhodium ou de ruthénium avec pour objectif de réduire l'effet de désactivation observé dans la section 1.7.2. L'analyse élémentaire, effectuée par ICP, a détecté la présence d'environ 4,75% massique de nickel et de 0,5% massique de ruthénium et de rhodium dans ces échantillons. De plus, les techniques de DRX et TPR ont démontré que l'ajout de métal noble ne permet pas l'incorporation partielle de cations Ni^{2+} dans la structure fluorite (sections 2.2.3. et 2.2.4. chapitre II). Ces observations laissent supposer qu'une quantité équivalente de phase active est présente à la surface du support pour ces différents catalyseurs, rendant leur comparaison plus facile.

La Figure C12 montre la conversion de CO₂ en fonction de la température pour 5Ni(80-20), 5Ni-0,5Rh(80-20) et 5Ni-0,5Ru(80-20). Les tests sont réalisés dans les mêmes conditions que pour la série des systèmes Ni(80-20).

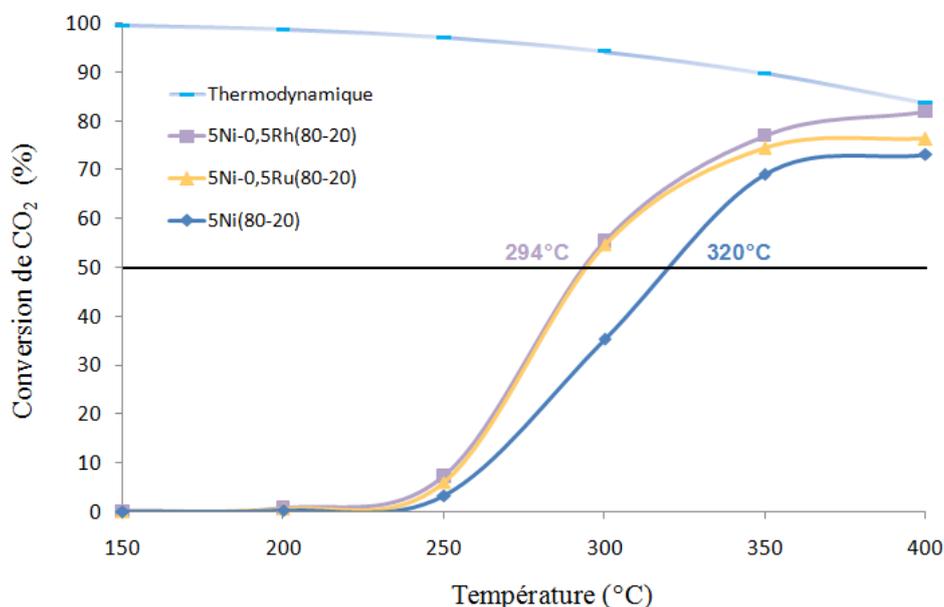


Figure C12 : Conversion de CO₂ en fonction de la température sur des systèmes de type 5Ni(80-20) dopés ou non par des métaux nobles.

On constate que le dopage de 5Ni(80-20) par du rhodium ou du ruthénium conduit à une amélioration de l'activité catalytique, sans aucune distinction jusqu'à 300 °C. Au-dessus de 300 °C, le matériau contenant du rhodium se démarque légèrement de celui chargé en ruthénium ; ils permettent une conversion de 77,0 et 74,3% respectivement à 350 °C, contre 69% pour 5Ni(80-20). L'ordre de performance est donc le suivant :

$$5\text{Ni-0,5Rh(80-20)} > 5\text{Ni-0,5Ru(80-20)} > 5\text{Ni(80-20)}.$$

La grandeur T₅₀, correspondant à la température nécessaire pour convertir la moitié du dioxyde de carbone injecté à l'entrée du réacteur, est souvent employée pour comparer les performances catalytiques de différents matériaux. Avec ce paramètre, on conclut que les systèmes dopés au rhodium et au ruthénium sont équivalents, avec une T₅₀ de 294 °C contre 320 °C pour 5Ni(80-20).

L'amélioration issue de l'ajout de métaux nobles peut être attribuée à deux propriétés spécifiques de ces éléments. Premièrement, une meilleure capacité à disperser les particules de NiO à la surface du support, observée par DRX (section 2.2.3. chapitre II). De ce fait, la

présence de métal noble entraîne une augmentation du rapport surface/volume des espèces métalliques actives Ni^0 , ce qui provoque une hausse de l'activité catalytique. Deuxièmement, les analyses par TPR ont montré que l'addition de nickel sur une CZ favorise la réductibilité de la cérine (en quantité et en température). Le dopage du composé à l'aide d'un métal noble accentue d'avantage ce phénomène (section 2.2.4. chapitre II), renforçant les propriétés redox de l'oxyde mixte et donc le transfert d'oxygène que l'on pense nécessaire pour l'activation du dioxyde de carbone.

2.1.2. Tests de longue durée

La Figure C13 présente l'activité catalytique obtenue lors des tests de longue durée (150 h) pour des systèmes dopés avec des métaux nobles. Un matériau 10Ni-1Rh(80-20) a été préparé pour mieux comprendre l'effet du métal noble, étant donné que 5Ni(80-20) et 10Ni(80-20) ont présenté des propriétés structurales et des performances catalytiques très différentes. Une distinction entre 5Ni(80-20) et 10Ni(80-20) est nécessaire.

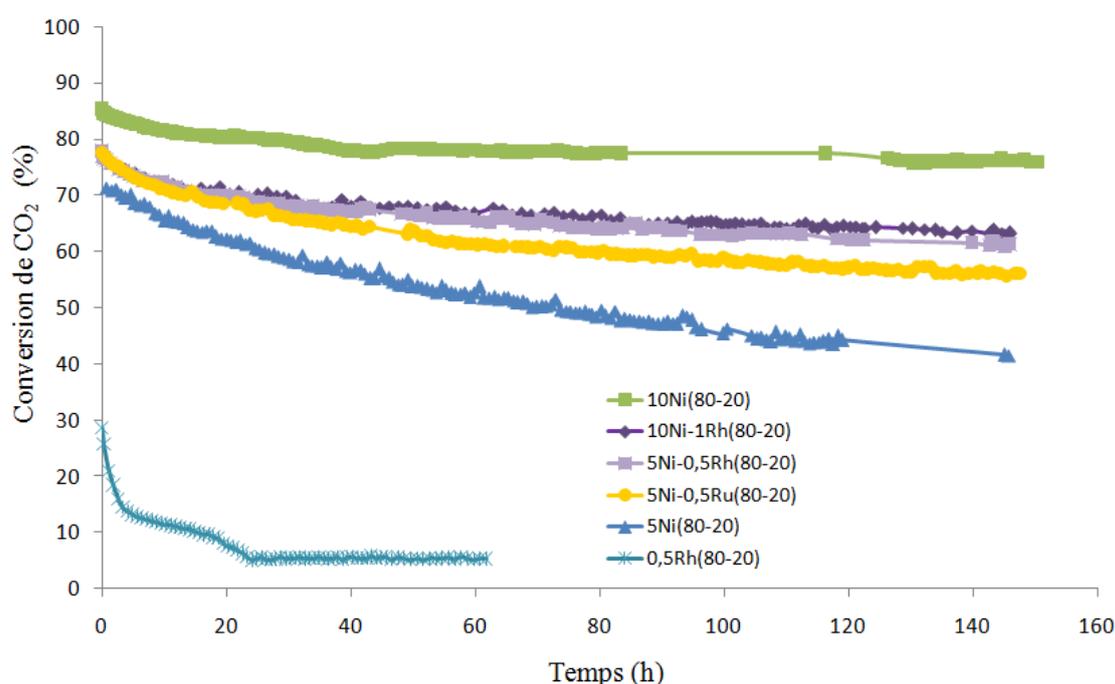


Figure C13 : Conversion de CO_2 à 350 °C pendant 150 h sur des systèmes Ni-Rh/Ru(80-20).

Pour 5Ni(80-20), l'addition de rhodium ou de ruthénium a permis une augmentation de la conversion. 5Ni-0,5Rh(80-20) et 5Ni-0,5Ru(80-20) commencent par convertir CO_2 à hauteur de 77,8 et 77,5% respectivement contre 71,5% pour 5Ni(80-20). Ces valeurs sont

proches de celles calculées lors des tests de courte durée présentés précédemment. De plus, ce dopage a également généré une forte amélioration de la stabilité des matériaux à la désactivation, notamment avec le rhodium. Après 150 h sous flux, les catalyseurs dopés au rhodium et au ruthénium affichent une conversion de CO₂ de 61,1 et 55,9% respectivement contre seulement 41,1% pour 5Ni(80-20). Un catalyseur 0,5Rh(80-20) a été préparé et testé afin d'évaluer le comportement d'un système exempt de nickel et contenant un métal noble. Sa conversion initiale de CO₂ est de 28,5% mais chute rapidement de moitié à 14,5% (3 h) avant de se stabiliser à 5,0% au bout de 23 h. On constate que 5Ni-05Rh(80-20) possède une meilleure activité catalytique que celle obtenue par simple addition des performances de 5Ni(80-20) et 0,5Rh(80-20). Après 60 h par exemple, le premier donne 65,7% de conversion de CO₂ contre 56,7% pour la somme des deux autres. On peut donc conclure à un effet synergique entre le nickel et le métal noble.

Nurunnabi et al. [25,26] ont démontré l'efficacité du dopage de NiO-MgO par des métaux nobles tels que le rhodium, le palladium ou le platine pour prévenir l'oxydation du nickel dans la réaction de reformage à la vapeur de CH₄ via l'effet de "spillover" d'hydrogène généré par le métal noble. Bien que l'atmosphère réactionnelle soit plutôt réductrice dans la réaction de méthanation du dioxyde de carbone (constituée majoritairement de H₂ ou de CH₄), le métal actif pourrait être progressivement oxydé par CO₂ ou par l'eau formée, désactivant ainsi le catalyseur. Il est intéressant de noter que le rhodium s'est avéré être le plus performant pour limiter l'oxydation du nickel ce qui pourrait expliquer la meilleure stabilité résultant de l'addition de ce métal noble vis-à-vis du ruthénium.

Pour 10Ni(80-20), l'impact de l'ajout de rhodium a induit des résultats diamétralement opposés. En effet, 10Ni-1Rh(80-20) affiche une conversion initiale de 76,7%, en baisse par rapport aux 85,2% de 10Ni(80-20). La résistance à la désactivation est également réduite puisqu'après 150 h, l'activité du premier est de 63,3% contre 75,8% pour le deuxième, représentant une perte relative de conversion de CO₂ de 17,7 et 11,0% respectivement.

L'opposition de ces résultats par rapport aux bénéfices constatés via le dopage de 5Ni(80-20) par des métaux nobles peut s'expliquer par les données tirées des caractérisations (chapitre II). En effet, l'insertion de cations Ni²⁺ dans la CZ est nettement plus importante pour 10Ni(80-20) que pour 5Ni(80-20) et il a été constaté que l'addition de métal noble conduit au rejet de ces espèces hors de la fluorite. Ainsi, les effets bénéfiques des métaux nobles (amélioration de la dispersion, effet de "spillover" de l'hydrogène) ont été pleinement apportés à 5Ni(80-20) alors que pour 10Ni(80-20), ils se sont accompagnés par la perte des

effets positifs de l'incorporation des cations Ni^{2+} sur l'activité catalytique, discutés précédemment pour la série des Ni(80-20) (section 1.7.1.).

Les résultats catalytiques de 5Ni(80-20), 5Ni-0,5Rh(80-20) et 5Ni-0,5Ru(80-20) sont récapitulés dans le Tableau C2. Comme précédemment, la sélectivité en CH_4 suit la même tendance que la conversion de CO_2 et seuls CO et C_2H_6 sont coproduits. Ainsi, la sélectivité de 5Ni(80-20) vers le méthane est augmentée par l'addition de métaux nobles, en plus de la conversion et de la stabilité. Le dopage du solide par du rhodium ou du ruthénium a donc permis d'atteindre les objectifs fixés. Ceci étant dit, les résultats obtenus (activité et stabilité) restent très nettement en retrait par rapport à ceux de 10Ni(80-20) dont la conversion de CO_2 démarre à 85,2% et se maintient au-dessus de 74% après 300 h de réaction. Cela représente une perte d'activité, en valeur relative, de 13% en 300 h contre 23% pour 5Ni-0,5Rh(80-20) en seulement 150 h. En outre, on peut noter que l'activité spécifique initiale pour les systèmes contenant un métal noble est à peine supérieure à celle de 5Ni(80-20) : 2,3 contre 2,2 $\text{mol}_{\text{CO}_2\text{transformé}} \cdot \text{g}_{\text{metal}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ respectivement.

De ces résultats, on peut tirer la conclusion que l'addition de métaux nobles permet une amélioration de l'activité et de la stabilité de 5Ni(80-20). Cependant, ces métaux sont très onéreux et la présence de cations Ni^{2+} insérés dans la structure de la CZ induit une amélioration plus prononcée de ces deux indicateurs de performance. Le coût et la stabilité d'un catalyseur étant des éléments clefs pour une application industrielle, l'ajout de métaux nobles à des systèmes Ni-CZ ne semble donc pas être une solution viable malgré les effets bénéfiques constatés. Il serait plus avantageux de parvenir à favoriser l'intégration des cations Ni^{2+} dans la structure fluorite.

Catalyseur	Temps (h)	Activité S. ($\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{metal}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	X_{CO_2} (%)	S_{CH_4} (%)	S_{CO} (%)	$S_{\text{C}_2\text{H}_6}$ (%)
5Ni(80-20)	0	2,2	71,5	98,5	0,9	0,6
	50	1,7	54,0	97,2	2,2	0,6
	150	1,3	41,1	94,7	4,6	0,7
5Ni-0,5Rh(80-20)	0	2,3	77,8	99,2	0,8	0
	50	1,9	66,5	98,2	1,7	0,1
	150	1,8	61,2	97,5	2,3	0,2
5Ni-0,5Ru(80-20)	0	2,3	77,5	99,3	0,7	0
	50	1,8	63,5	97,4	2,3	0,3
	150	1,6	56,0	95,8	3,7	0,5

Tableau C2 : Récapitulatif des résultats obtenus sur 5Ni(80-20) et ses homologues dopés au rhodium et au ruthénium. L'activité spécifique est exprimée en $\text{mol}_{\text{CO}_2\text{transformé}} \cdot \text{g}_{\text{metal}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

2.2. Variation du rapport C/Z

La deuxième voie expérimentée dans le but d'optimiser les performances catalytiques de 5Ni(80-20) a consisté à faire varier la composition de la CZ en se basant sur trois supports différents notés (80-20), (60-40) et (20-80).

2.2.1. Activité catalytique en fonction de la température

La Figure C14 présente les résultats obtenus pour ces CZ chargées avec 5% massique de nickel. Les tests sont effectués dans les mêmes conditions que précédemment. La sélectivité en méthane s'avérant proportionnelle à la conversion de CO₂, seul ce dernier paramètre sera étudié.

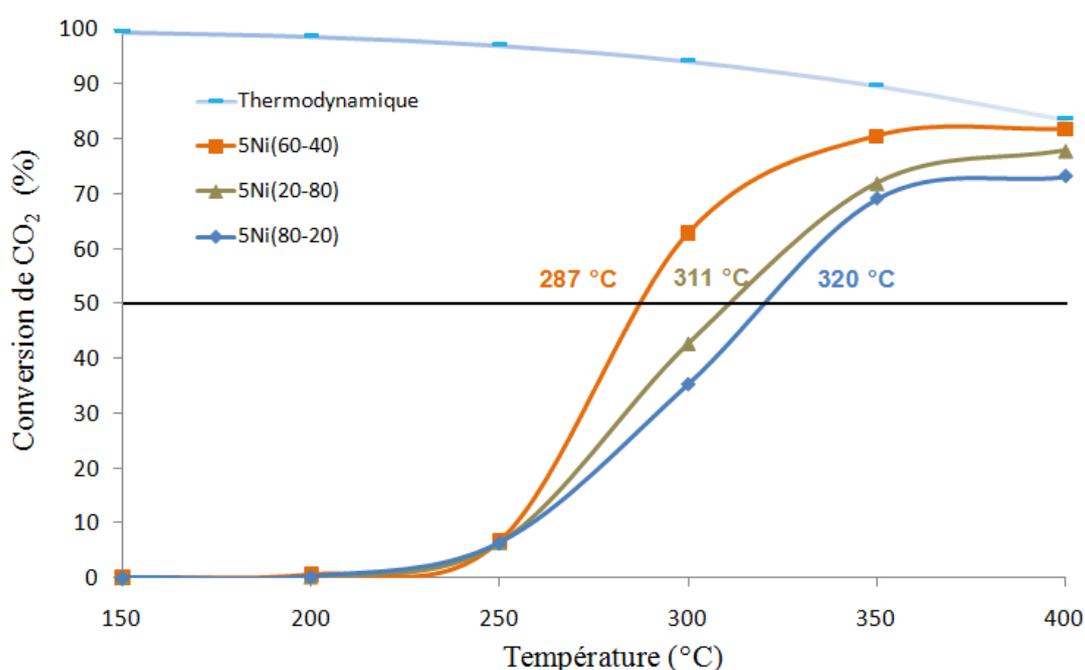


Figure C14 : Conversion de CO₂ en fonction de la température sur des systèmes de type 5Ni-CZ.

L'allure générale des courbes rappelle les précédentes, avec un très léger début de conversion à 200 °C (<0,6%) et une augmentation de celle-ci avec la température, les valeurs à 350 et 400 °C étant proches dû à la barrière thermodynamique. La grandeur T₅₀ a été utilisée pour comparer l'activité catalytique des différents systèmes. Ce paramètre est de 320, 287 et 311 °C pour 5Ni(80-20), 5Ni(60-40) et 5Ni(20-80) respectivement, établissant clairement l'ordre de performance suivant : 5Ni(80-20) < 5Ni(20-80) < 5Ni(60-40). A 350 °C par

exemple, ces matériaux ont respectivement atteint des conversions de CO₂ de 69,0, 71,9 et 80,5%.

D'après les résultats obtenus à l'aide de diverses techniques de caractérisation, notamment la DRX et la TPR (sections 2.3.2. et 2.3.5. chapitre II), nous avons pu conclure que le taux d'insertion de cations Ni²⁺ dans la structure fluorite était plus important dans 5Ni(60-40) que dans 5Ni(80-20). De plus, l'étude de réactivité des systèmes Ni(80-20) dopés aux métaux nobles a permis de mettre en évidence le rôle important de ces cations insérés et leur effet bénéfique sur l'activité ainsi que sur la stabilité des catalyseurs (section 2.1.2.). L'amélioration constatée en passant de 5Ni(80-20) à 5Ni(60-40) peut donc s'expliquer par les caractéristiques structurales de ces solides. Par contre, cette tendance n'est plus valable lorsque l'on étudie 5Ni(20-80). En effet, ses performances sont inférieures à celles de (60-40) alors que la DRX et la TPR ont démontré que 5Ni(20-80) autorisait le taux d'insertion de cations Ni²⁺ dans la CZ le plus élevé. Deux hypothèses sont alors évoquées pour traduire ces résultats.

La première hypothèse se base sur la structure du matériau. En effet, la spectroscopie Raman indique que 5Ni(80-20) et 5Ni(60-40) présentent une structure pseudo-cubique (t''), alors que 5Ni(20-80) possède une structure tétragonale (t') (section 2.3.4. chapitre II). Ce sont les structures cubiques et pseudo-cubiques de la CZ qui sont généralement intéressantes pour la catalyse [22,27,28] car dans ce type de maille, la mobilité des atomes d'oxygène est favorisée et le défaut de cet élément dans la structure est mieux compensé par la formation de lacunes d'oxygène que dans la maille tétragonale. Ce constat est en accord avec les observations faites en TPR (section 2.3.5. chapitre II). Cependant, on s'attendrait alors à l'ordre de performance suivant : 5Ni(20-80) < 5Ni(80-20) < 5Ni(60-40). Ainsi, l'ordre constaté ne peut que partiellement être expliqué par ces deux paramètres : structure et réductibilité.

La deuxième hypothèse se base sur la répartition des espèces de nickel. L'analyse élémentaire confirme que la quantité de nickel dans ces trois échantillons est similaire (variant de 4,71 à 4,91% massique). Puisque le taux d'insertion de Ni²⁺ dans la CZ augmente avec la proportion de zirconium, cela implique une baisse de la quantité de NiO en surface et donc de la proportion de Ni⁰ métallique (phase active de la réaction) après réduction. Dans ce cas, on devrait avoir l'ordre suivant : 5Ni(20-80) < 5Ni(60-40) < 5Ni(80-20). Or, la présence d'ions Ni²⁺ insérés joue un rôle positif vis-à-vis de l'activité du catalyseur et l'on constate que le matériau le plus performant est celui qui dispose d'une quantité intermédiaire de Ni⁰ en surface et de cations Ni²⁺ incorporés. Un compromis entre ces deux espèces serait donc

nécessaire pour optimiser les performances du catalyseur, et expliquerait l'ordre établi. Cependant, la différence importante des tailles de particules constatée par DRX (section 2.3.2. chapitre II) pour ces échantillons et le manque d'information sur la quantité exacte de Ni^{2+} incorporés dans chaque cas rendent impossible le fait d'affirmer que la surface de Ni^0 disponible diminue avec sa quantité.

2.2.2. Tests de longue durée

La stabilité des matériaux est évaluée sous flux à 350 °C pendant 150 h et les résultats sont donnés dans la Figure C15 et dans le Tableau C3. Les pourcentages indiqués sur la Figure C15 correspondent à la perte de conversion de CO_2 , en valeur relative, rencontrée entre 0 et 100 h puis entre 100 et 150 h.

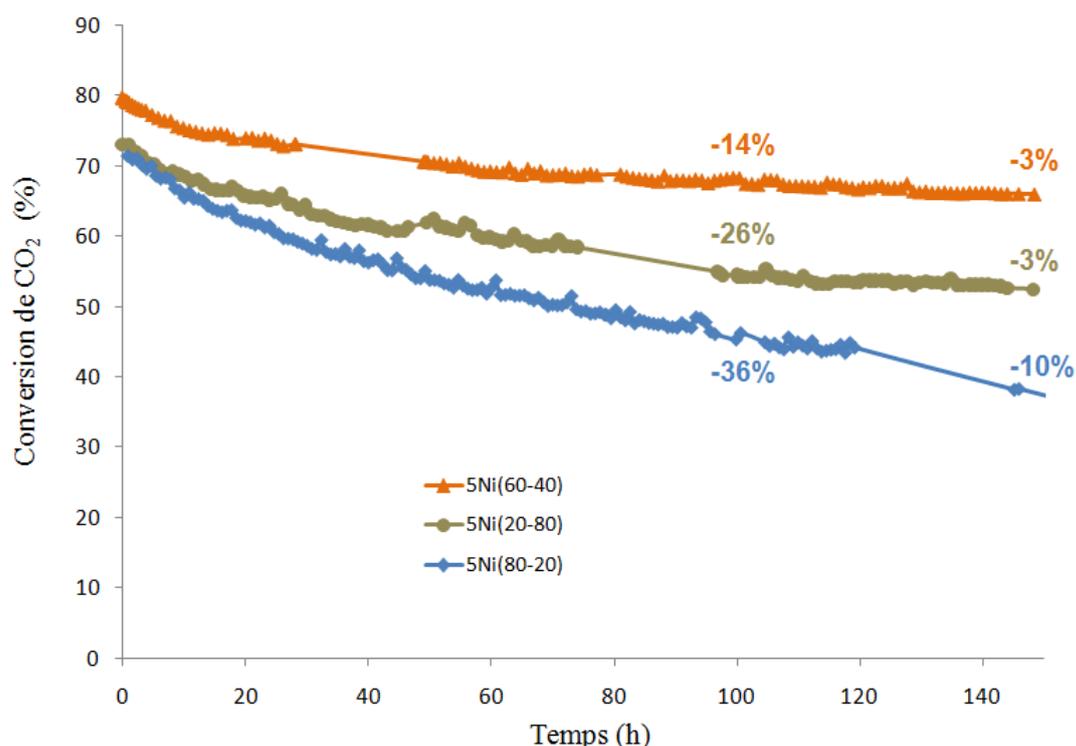


Figure C15 : Conversion de CO_2 à 350 °C pendant 150 h sur des systèmes 5Ni-CZ.

On constate que l'ordre de stabilité des catalyseurs évolue de manière identique à celui de leur activité. La conversion initiale de CO_2 est de 71,5% pour 5Ni(80-20), 79,7% pour 5Ni(60-40) et 73,0% pour 5Ni(20-80). Ce dernier subit une désactivation lente et constante et affiche une conversion de CO_2 de 41,1% après 150 h. Bien que 5Ni(20-80) démarre avec une

conversion à peine supérieure, sa courbe de désactivation est moins forte. Il donne une conversion de CO₂ de 54,3% après 100 h contre 46,2% pour 5Ni(80-20) avant de se stabiliser davantage, ne perdant que 3% de conversion en 50 h supplémentaires. De son côté, 5Ni(60-40) surclasse les deux systèmes précédents dans tous les domaines durant l'intégralité du test. Il affiche une meilleure conversion allant de paire avec une meilleure sélectivité en méthane, ainsi qu'une meilleure stabilité. Sa conversion initiale de CO₂, de près de 80%, baisse lentement à 68,2% après 100 h puis à 65,9% après 150 h. Ces résultats suggèrent que l'optimisation du rapport entre les cations Ni²⁺ insérés dans la CZ et les particules de Ni⁰ de surface, rencontrée pour 5Ni(60-40), améliore aussi bien la stabilité que l'activité du système.

Le Tableau C3 indique que les sous-produits formés sont encore CO et dans une moindre mesure C₂H₆. L'activité spécifique se comporte logiquement de manière similaire à la conversion puisque la même charge de nickel est appliquée aux trois catalyseurs.

La variation du rapport C/Z a ainsi atteint les objectifs fixés en améliorant les performances catalytiques de 5Ni(80-20). 5Ni(60-40) s'est avéré être le meilleur système. Les résultats obtenus par ce dernier surpassent également ceux précédemment obtenus par 5Ni-0,5Rh(80-20). 5Ni(60-40) affiche une conversion initiale de CO₂ de 79,7% et une perte relative d'activité de 17% après 150 h contre 77,8% et 21% respectivement pour le catalyseur dopé au rhodium. Il reste tout de même inférieur à 10Ni(80-20) pour lequel ces deux valeurs donnent 85,2% et 11% respectivement, mais 5Ni(60-40) possède l'avantage de contenir deux fois moins de nickel. En considérant son excellent comportement catalytique, il peut donc représenter une alternative intéressante au catalyseur 10Ni(80-20).

Catalyseur	Temps (h)	Activité S. (mol.g _{Ni} ⁻¹ .s ⁻¹)	X _{CO2} (%)	S _{CH4} (%)	S _{CO} (%)	S _{C2H6} (%)
5Ni(80-20)	0	2,2	71,5	98,5	0,9	0,6
	100	1,4	45,6	96,1	3,2	0,7
	150	1,3	41,1	94,7	4,6	0,7
5Ni(60-40)	0	2,4	79,7	99,3	0,6	0,1
	100	2,1	68,2	98,3	1,5	0,2
	150	2,0	65,9	98,2	1,6	0,2
5Ni(20-80)	0	2,2	73,0	99,0	0,9	0,1
	100	1,6	54,3	98,2	1,6	0,2
	150	1,5	52,4	97,8	2,0	0,2

Tableau C3 : Récapitulatif des résultats obtenus sur des systèmes 5Ni-CZ. L'activité spécifique est exprimée en mol_{CO2transformé}.g_{Ni}⁻¹.s⁻¹.

Les propriétés structurelles du support CZ semblent avoir un impact important sur l'activité des catalyseurs. C'est pourquoi des analyses par désorption thermo-programmée

d'hydrogène (TPD-H₂) ont été effectuées sur les catalyseurs bruts dans le but d'accéder à une information importante qui nous fait défaut : la quantification de la surface de nickel métallique par masse d'échantillon, sur différents oxydes mixtes CZ. On pourra alors calculer l'activité spécifique des matériaux, ramenée à la surface de Ni⁰, et ainsi déterminer s'il existe un effet particulier du support. En effet, si l'oxyde mixte CZ n'a pas d'autre rôle que de disperser le métal actif, l'activité par mètre carré de nickel sera constante quelle que soit la composition de la CZ. Au contraire, si une variation de ce paramètre est observée, cela montrera que le support joue aussi un rôle direct sur l'activité catalytique.

Ces expériences ont été réalisées sur un Micromeritics Autochem II. Avant la TPD, le catalyseur (100 mg) est pré-réduit à 400 °C en utilisant une rampe de montée en température de 2 °C.min⁻¹. Il est maintenu à ce palier pendant 1 h sous un flux de 10% H₂ dans Ar puis 90 min supplémentaires sous Ar pour désorber l'hydrogène pouvant avoir été physisorbé sur le support. La température est ensuite ramenée à l'ambiante et des pulses de H₂ sont envoyés sur le catalyseur. Le système est purgé pendant 30 min sous Ar et la TPD est conduite jusqu'à 900 °C avec une rampe de 15 °C.min⁻¹.

On ne peut pas exclure plusieurs phénomènes qui rendent les résultats de TPD-H₂ sur des systèmes de type Ni-CZ complexes à analyser et qui peuvent conduire à une surestimation de la dispersion du métal [29]. L'effet de "spillover" de l'hydrogène, notamment observé lorsqu'un métal noble est supporté sur la cérine, peut entraîner une forte adsorption de l'hydrogène sur le support [30]. De même, la désactivation électronique due à la présence de Ce³⁺ ou la formation d'alliages [31,32] peuvent poser problème. Cependant, le but est de comparer les catalyseurs entre eux et d'établir des tendances générales, aucune comparaison avec d'autres travaux ne sera tentée.

Pour évaluer la capacité d'adsorption des oxydes mixtes de type CZ préparés et analysés dans nos conditions, une première expérience de TPD-H₂ a été effectuée sur le support (80-20) exempt de métal. Il apparaît que la quantité de H₂ chimisorbé est très faible puisqu'elle correspond à environ 5% de la valeur obtenue pour 5Ni(80-20) (Tableau C4). Si ce résultat va à l'encontre de ce qui est généralement observé sur des catalyseurs de type métal-CeO₂, il est en accord avec les travaux menés par Barrault et al. [33]. En effet, ils ont constaté une forte désactivation de la capacité de la cérine à adsorber l'hydrogène, dans des systèmes Ni-CeO₂, lorsque ces derniers sont réduits à 350 et à 400 °C. Il est bon de rappeler que la température de réduction utilisée dans nos expériences est de 400 °C.

Pour simplifier les calculs, on considère donc que tout l'hydrogène se chimisorbe sur Ni⁰. Ainsi, les surfaces métalliques de nickel disponible à la surface des catalyseurs de type

5Ni-CZ sont calculées et présentées dans le Tableau C4. Cette valeur est de $3,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour 5Ni(80-20) ; $3,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour 5Ni(60-40) et $1,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour 5Ni(20-80). Il apparaît donc que la surface de Ni^0 décroît en même temps que le rapport C/Z, bien que la DRX ait montré que la taille des particules de nickel diminue avec ce paramètre (section 2.3.2. chapitre II). Ces résultats confirment bien qu'une proportion croissante du nickel s'insère dans la structure fluorite lorsque la teneur en zirconium est augmentée dans la composition de l'oxyde mixte. Cet élément s'incorpore donc sous forme de cations Ni^{2+} comme précédemment discuté et n'est pas réduit à $400 \text{ }^\circ\text{C}$.

L'activité spécifique initiale ramenée à la surface de Ni^0 est alors calculée, exprimée en millimoles de CO_2 transformé par mètre carré de nickel métallique et par seconde. Les valeurs sont d'environ 27, 38 et 67 $\text{mmol} \cdot \text{m}_{\text{Ni métallique}}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ pour 5Ni(80-20), 5Ni(60-40) et 5Ni(20-80) respectivement. L'efficacité d'une surface donnée de Ni^0 augmente donc avec la proportion de zirconium dans la composition de la CZ. 5Ni(20-80), de structure tétragonale, semblait pourtant le moins bon candidat de par ses propriétés redox inférieures à celles des systèmes de structure pseudo-cubique. La seule grandeur affichant la même tendance, et donc capable de traduire ces observations, est le taux d'insertion des ions Ni^{2+} dans la CZ. L'impact bénéfique de ces espèces sur l'activité catalytique est ainsi clairement mis en évidence par cette étude.

De ces résultats, on peut conclure que vis-à-vis de la conversion initiale, la présence de cations Ni^{2+} insérés est un paramètre déterminant alors que la structure ou la réductibilité de la CZ ont un effet moins prononcé. L'hypothèse énonçant qu'un compromis entre les quantités de Ni^{2+} et Ni^0 serait la clef expliquant l'activité supérieure de 5Ni(60-40) semble donc plus appropriée. Pour rappel, l'augmentation de la proportion de cations Ni^{2+} insérés dans la CZ renforce l'interaction métal-support. Dans la section 2.3.3. du chapitre I, l'effet bénéfique du renforcement de cette interaction sur l'activité spécifique des matériaux a été discuté [5,6,34]. Une influence des deux propriétés intrinsèques des solides mentionnées (structure et réductibilité) n'est pas à exclure mais ces dernières semblent jouer un rôle secondaire. Par contre, elles pourraient être des paramètres importants, parmi d'autres, pour comprendre la stabilité des matériaux. Une étude plus poussée sur le mode de désactivation sera menée dans la partie 4. de ce chapitre.

Catalyseur	H ₂ (mL.g _{cat} ⁻¹)	Surface Ni ⁰ (m ² .g ⁻¹)	Activité S. (mmol.m ⁻² .s ⁻¹)
(80-20)	0,05	-	-
5Ni(80-20)	1,05	3,8	27,0
5Ni(60-40)	0,84	3,1	38,0
5Ni(20-80)	0,44	1,6	67,1

Tableau C4 : Résultats issus de la TPD-H₂ pour le support (80-20) et les 5Ni-CZ : la surface métallique de nickel disponible et l'activité spécifique initiale ramenée à cette surface (mmol_{CO2transformé}.m_{Nimétallique}⁻².s⁻¹).

Des analyses par TPD-H₂ ont alors été entreprises sur les catalyseurs 5Ni(80-20) dopés avec un métal noble dans le but de mieux comprendre l'origine de l'amélioration apportée par ces métaux. Il a été précédemment conclu que les cations Ni²⁺ ne sont pas insérés dans la structure de ces solides et que le gain de performance est probablement dû à la meilleure dispersion du nickel ou bien à la meilleure réductibilité du matériau. Les résultats des TPD-H₂ sont rapportés dans le Tableau C5.

La surface métallique disponible est de 3,8 m².g⁻¹ pour 5Ni(80-20) contre 4,4 et 4,8 m².g⁻¹ pour ses homologues dopés avec du ruthénium et du rhodium respectivement. On constate que l'addition d'un métal noble augmente la surface métallique, notamment avec le rhodium, en accord avec les calculs effectués sur la base des données DRX (section 2.2.3. chapitre II). L'information importante concerne l'activité spécifique ramenée à la surface métallique disponible. Il apparaît que ce paramètre est très similaire pour les trois échantillons (variant de 23,6 à 27,0 mmol.m⁻².s⁻¹), impliquant que l'ajout de métal noble ne modifie pas le rôle du support. On peut donc conclure que le gain de conversion engendré par le dopage via des métaux nobles s'explique par l'amélioration de la dispersion des particules de nickel à la surface de la CZ et non à la différence de réductibilité observée.

Catalyseur	H ₂ (mL.g _{cat} ⁻¹)	Surface métallique (m ² .g ⁻¹)	Activité S. (mmol.m ⁻² .s ⁻¹)
5Ni(80-20)	1,05	3,8	27,0
5Ni-0,5Rh(80-20)	1,32	4,8	23,6
5Ni-0,5Ru(80-20)	1,21	4,4	25,5

Tableau C5 : Résultats issus de la TPD-H₂ pour 5Ni(80-20) et ses homologues dopés par du rhodium ou du ruthénium : la surface métallique disponible et l'activité spécifique initiale ramenée à cette surface (mmol_{CO2transformé}.m_{métallique}⁻².s⁻¹).

Pour finir, des analyses similaires ont été faites sur la silice et 5Ni-silice pour déterminer le rôle de ce support et tenter de le comparer à l'oxyde mixte CZ. Les résultats des TPD-H₂ sont rapportés dans le Tableau C6.

Catalyseur	H ₂ (mL.g _{cat} ⁻¹)	Surface Ni ⁰ (m ² .g ⁻¹)	Activité S. (mmol.m ⁻² .s ⁻¹)
silice	3,56	-	-
5Ni-silice	5,78	8,1	6,7

Tableau C6 : Résultats issus de la TPD-H₂ pour le support silice et 5Ni-silice : la surface de Ni⁰ disponible et l'activité spécifique initiale ramenée à cette surface (mmol_{CO2transformé}.m_{Nimétallique}⁻².s⁻¹).

Il apparaît que la silice, contrairement à la CZ, adsorbe une quantité importante d'hydrogène. De ce fait, la surface de nickel métallique disponible à la surface de 5Ni-silice est calculée en soustrayant le volume de H₂ adsorbé par le support à son propre volume. La surface obtenue est de 8,1 m².g⁻¹, largement supérieure à celles observées sur les systèmes de type Ni-CZ ou même Ni-Rh-CZ, confirmant la forte dispersion des particules de nickel sur cet échantillon. En revanche, l'activité spécifique de 5Ni-silice ramenée à cette surface de Ni⁰ est de seulement 6,7 mmol.m⁻².s⁻¹, mettant en évidence le gain de performance engendré par l'utilisation d'un oxyde mixte CZ comme support (de 23,6 à 67,1 mmol.m⁻².s⁻¹)

2.3. Systèmes bimétalliques Ni-Co

Dans le but d'améliorer les performances catalytiques du système 5Ni(60-40) par la préparation de catalyseurs bimétalliques Ni-Co, divers matériaux à base de cobalt supporté sur un oxyde mixte de CZ de type (60-40) ont été synthétisés. Ainsi, deux systèmes monométalliques chargés respectivement avec 2,75% et 5% massique de cobalt ont été préparés pour servir de base de comparaison. Pour 2,75Co(60-40), la charge massique de métal utilisé correspond à la quantité susceptible de s'insérer dans la structure de la CZ sous forme de cations Co²⁺ (section 2.5. chapitre II). Et le solide 5Co(60-40) possède la même teneur métallique que 5Ni(60-40). Deux autres systèmes, bimétalliques, ont été synthétisés : 2,25Ni-2,75Co(60-40) et 5Ni-2,75Co(60-40) afin d'évaluer leur comportement dans la réaction de méthanation de CO₂. La Figure C16 présente les résultats obtenus pour ces systèmes en fonction de la température. Ils sont comparés à l'activité de 5Ni(60-40) ainsi qu'aux valeurs thermodynamiques. Les tests sont effectués dans les mêmes conditions que précédemment.

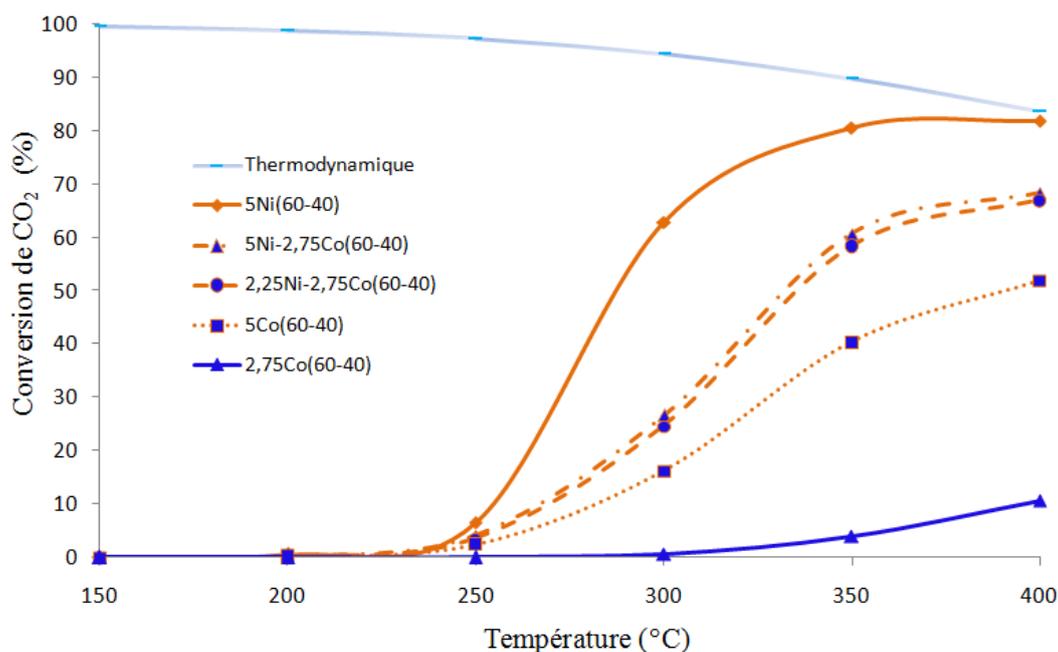


Figure C16 : Conversion de CO₂ en fonction de la température sur des systèmes bimétalliques de type Ni-Co-CZ.

Le système monométallique 2,75Co(60-40) est clairement le moins actif. Il affiche une conversion de CO₂ très faible de 3,9% à 350 °C qui n'atteint que 10,7% à 400 °C. Ce mauvais résultat était attendu puisqu'on peut estimer, pour cet échantillon, que la totalité du cobalt se trouve incorporée dans la structure fluorite et n'est réductible qu'à haute température. Ainsi, une phase métallique minimale de Co⁰, qui constitue la phase active de ce système catalytique, se trouve à la surface du support expliquant la faible activité observée.

Lorsque la teneur en cobalt est augmentée dans la composition du matériau pour 5Co(60-40), une amélioration de la conversion est constatée. Cette valeur est alors de 40,4 et 51,8% à 350 et 400 °C respectivement. Ce gain de performance est attribué à l'augmentation de la quantité de cobalt métallique présent à la surface du catalyseur, estimée à 2,25%. Par contre, ce matériau reste largement moins actif que 5Ni(60-40) qui permet une conversion de CO₂ d'environ 81% à 350 ou à 400 °C. Il est cependant très difficile de comparer leur comportement catalytique, puisqu'il a été démontré par calculs DRX (section 2.5.2. chapitre II) que le taux d'insertion de Co²⁺ est plus important que celui de Ni²⁺, modifiant la proportion de métal localisé à la surface de l'oxyde mixte.

Afin de comparer l'activité du cobalt et du nickel, le système 2,25Ni-2,75Co(60-40) est testé. Il a été démontré (section 2.5.2. chapitre II) que les cations Co²⁺ s'insèrent préférentiellement par rapport aux cations Ni²⁺. Il est donc supposé que la structure du support de ce matériau est identique à celle de 5Co(60-40), et que seule la nature de la phase

métallique disponible en surface est modifiée, constituée de Ni⁰ et Co⁰ respectivement après réduction. 2,25Ni-2,75Co(60-40) surclasse les performances de 5Co(60-40), engendrant une conversion de CO₂ de 58,4 et 67,0% à 350 et 400 °C respectivement. Cette différence notable semble indiquer une meilleure activité intrinsèque du nickel par rapport au cobalt dans la réaction de méthanation de CO₂.

Pour finir, 5Ni-2,75Co(60-40) est étudié. Malgré l'accroissement de la teneur en nickel dans le système, les résultats obtenus sont similaires à ceux de 2,25Ni-2,75Co(60-40) et très inférieures à ceux de 5Ni(60-40). Même s'il a été montré que le nickel possède une activité intrinsèque supérieure au cobalt, il est clairement constaté que la présence de Co²⁺ insérés dans la CZ ne produit pas le même effet positif que l'existence de Ni²⁺ incorporés. La configuration particulière Ni²⁺_{insérés}/Ni⁰_{surface} serait donc beaucoup plus favorable que son homologue Co²⁺_{insérés}/Ni⁰_{surface} à l'activité catalytique du matériau en méthanation de CO₂.

En terme de sélectivité, d'importantes différences sont également observées entre les deux métaux. Ainsi, lorsque la température est portée de 250 à 400 °C, la sélectivité de 5Ni(60-40) pour le méthane évolue entre 98 et plus de 99% alors que celle de 5Co(60-40) ne débute qu'à 80% et évolue progressivement pour atteindre 85%. Pour ce dernier, les différents produits formés sont donnés dans le Tableau C7, ainsi que leur proportion. Ainsi, le sous-produit majoritaire est CO (autour de 15%) contre moins de 1% pour 5Ni(60-40). A 250 °C, des alcanes plus longs que le méthane sont formés, leur proportion diminuant avec la longueur de leur chaîne carbonée: éthane (3,2%), propane (0,9%) et butane (0,1%) ; mais aucun alcène n'est détecté. Lorsque la température est augmentée, la réaction de croissance de chaîne est limitée au profit de la production de méthane. Ainsi, le cobalt se montre bien moins sélectif pour le méthane que le nickel, car il est plus actif pour les réactions secondaires de Reverse Water Gas Shift notamment, mais aussi de croissance de chaîne dans une moindre mesure et particulièrement à basse température.

Temp (°C)	S _{CH4} (%)	S _{C2} (%)	S _{C2=} (%)	S _{C3} (%)	S _{C3=} (%)	S _{C4} (%)	S _{C4=} (%)	S _{CO} (%)
250	80,4	3,2	0	0,9	0	0,1	0	15,4
300	82,4	2,4	0	0,3	0	0	0	14,9
350	84,9	1,1	0	0,1	0	0	0	13,9
400	85,3	0,5	0	0	0	0	0	14,2

Tableau C7 : Sélectivité vers les différents produits formés par 5Co(60-40) à diverses températures. Les alcanes sont notés C_n (n=nombre de carbone) et les alcènes sont notés C_{n=}.

La stabilité des systèmes bimétalliques est évaluée sous flux à 350 °C pendant 67 h. 5Ni-2,75Co(60-40) est sélectionné pour cette étude étant donné qu'il s'est avéré être le catalyseur le plus performant de cette série. Les résultats sont donnés dans la Figure C17.

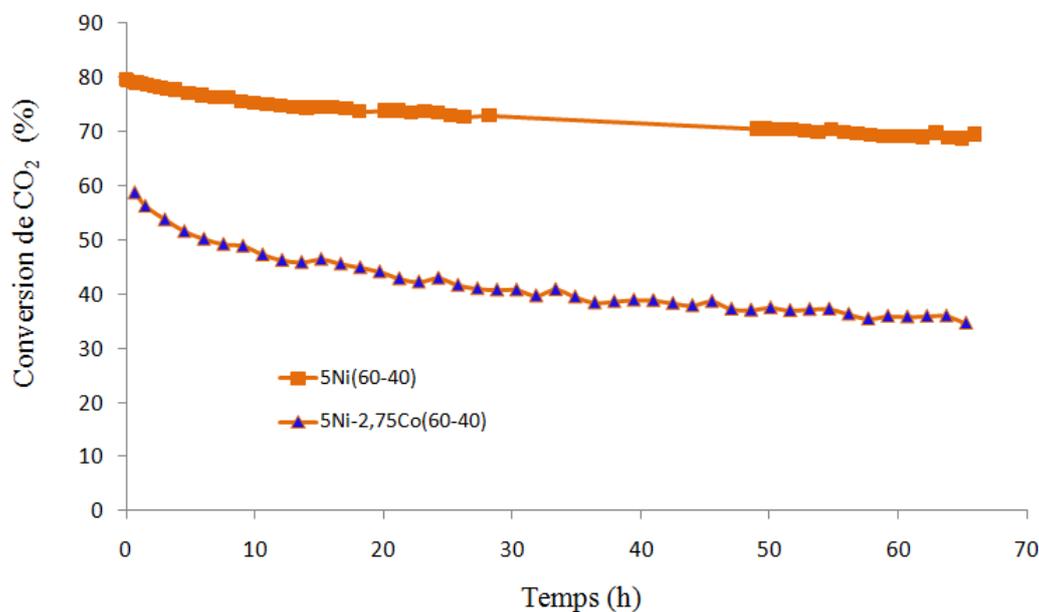


Figure C17 : Conversion de CO₂ à 350 °C pendant 67 h sur des systèmes 5Ni-CZ.

5Ni-2,75Co(60-40) affiche une conversion initiale de CO₂ de 58,9% et une courbe de désactivation relativement stable bien que plus forte que celle de 5Ni(60-40). Après 67 h sous flux, leur conversion résiduelle de CO₂ est de 34,6 et 69,3% respectivement, représentant des pertes relatives d'activité de 41% et 13%. D'après les mesures BET (sections 2.3.3. et 2.5.2. chapitre II), leurs surfaces spécifiques sont proches (68 et 62 m².g⁻¹). Mais l'étude DRX (sections 2.3.2. et 2.5.2. chapitre II) a montré que le diamètre moyen des particules de NiO est plus important pour le matériau bimétallique que pour le monométallique (26,1 contre 20,8 nm). Malgré cette meilleure dispersion pour 5Ni(60-40) jouant en sa faveur, il semble que la configuration Ni²⁺_{insérés}/Ni⁰_{surface} soit le facteur principal permettant un gain important en terme de stabilité face à la désactivation.

De plus, lors de ce test de longue durée, le comportement des deux systèmes vis-à-vis de la sélectivité vers le méthane diverge. Pour 5Ni(60-40), cette sélectivité est initialement de 99,3% et baisse légèrement à 98,7% après 67 h. Pour 5Ni-2,75Co(60-40), la sélectivité initiale vers le méthane, de 96,1%, est relativement importante mais chute fortement à 88,9% après 67 h, le système produisant alors 10,7% de CO et 0,4% d'éthane.

De cette série de tests, il peut être conclu que l'utilisation de catalyseurs bimétalliques Ni-Co-CZ dans la réaction de méthanation de CO₂ n'a pas produit l'effet escompté. Au contraire, l'addition de cobalt aux systèmes de type Ni-CZ engendre une perte d'activité, de sélectivité et de stabilité. De ce fait, on constate que la configuration Ni²⁺-O-Ni⁰ apporte un effet bénéfique particulier.

2.4. Influence de la méthode de préparation : sol-gel contre imprégnation

Il est bien connu que la procédure de synthèse des catalyseurs est un paramètre qui influence fortement leurs propriétés physico-chimiques et donc leur comportement en réactivité. Le système chargé avec 5% massique de nickel le plus performant, 5Ni(60-40), a donc été préparé par imprégnation à partir de deux sels différents : l'acétate et le nitrate de nickel (II) dans le but de comparer leur performance catalytique avec le matériau synthétisé par voie sol-gel.

La Figure C18 présente les résultats obtenus. Les tests sont effectués dans les mêmes conditions que précédemment.

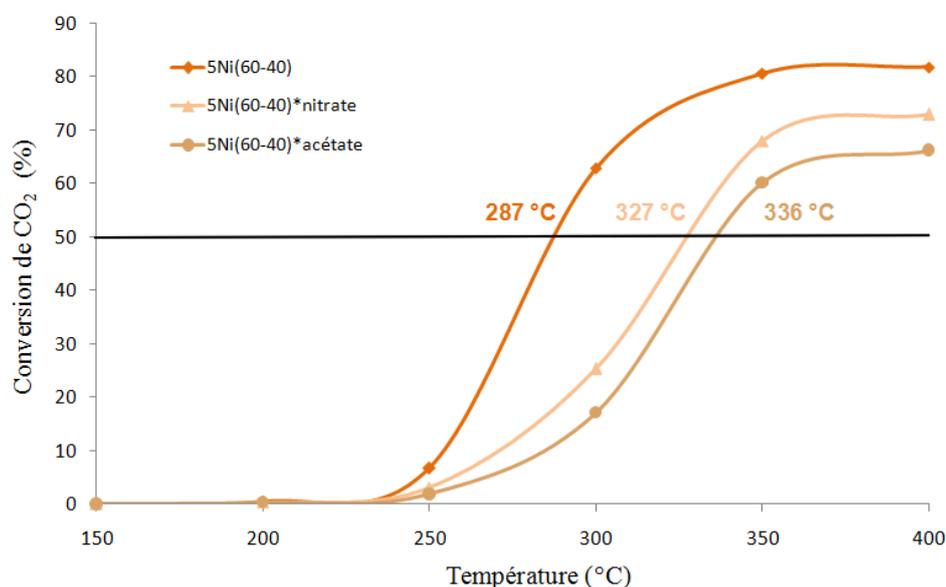


Figure C18 : Conversion de CO₂ en fonction de la température sur les systèmes 5Ni(60-40).

L'allure générale des courbes de conversion de CO₂ est comparable aux précédentes, avec un très léger début de conversion à 200 °C (<0,6%) et une augmentation de celle-ci avec la température. La grandeur T₅₀ a été utilisée pour comparer l'activité catalytique des

différents systèmes. Ce paramètre donne des valeurs de 287, 327 et 336 °C pour 5Ni(60-40), 5Ni(60-40)*nitrate et 5Ni(60-40)*acétate respectivement, établissant clairement l'ordre de performance suivant : 5Ni(60-40)*acétate < 5Ni(60-40)*nitrate < 5Ni(60-40). A 350 °C par exemple, ces matériaux ont respectivement permis d'atteindre des conversions de CO₂ de 60,0, 67,9 et 80,5%. Les deux catalyseurs préparés par imprégnation affichent des résultats inférieurs à celui produit par la méthode pseudo sol-gel. La dispersion est un paramètre pouvant expliquer ces résultats, puisqu'il a été observé par DRX (section 2.4.3. chapitre II) que le diamètre moyen des particules de nickel imprégné est plus grand (22,2 nm pour 5Ni(60-40)*acétate et 31,5 nm pour 5Ni(60-40)*nitrate) que celui calculé pour 5Ni(60-40) (20,8 nm). En outre, l'absence de cations Ni²⁺ insérés dans la structure fluorite pour les 5Ni(60-40)* a été confirmée par le calcul du paramètre de maille et par spectroscopie Raman (sections 2.4.3. et 2.4.4. chapitre II). Prenant en considération le constat, préalablement établi, de l'effet bénéfique apporté par la configuration Ni²⁺-O-Ni⁰, il paraît cohérent de supposer que cette particularité structurale est la cause principale des différences de performance constatées.

La nature du sel de départ pour la synthèse par imprégnation a une influence non-négligeable sur l'activité du système qui est favorisée par l'emploi de nitrate. Cependant, cette observation est à mettre entre parenthèses puisque l'analyse élémentaire par ICP a détecté une quantité de nickel, phase active de cette réaction, de seulement 4,0% massique pour 5Ni(60-40)*acétate contre 5,1% pour 5Ni(60-40)*nitrate.

La stabilité des catalyseurs imprégnés est évaluée sous flux réactionnel à 350 °C pendant 100 h. Les résultats sont présentés dans la Figure C19 et dans le Tableau C8. Les pourcentages indiqués sur la Figure C19 correspondent à la perte relative de conversion de CO₂ calculée entre 0 et 50 h puis entre 50 et 100 h.

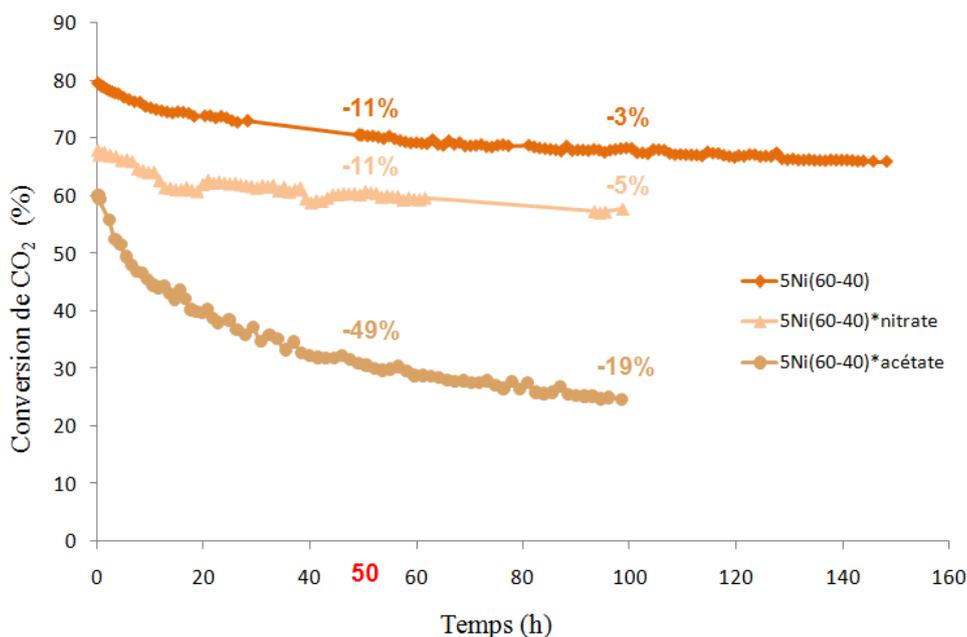


Figure C19 : Conversion de CO₂ à 350 °C pendant 100 h sur des systèmes 5Ni(60-40).

5Ni(60-40)*acétate affiche une activité initiale de 59,7% en accord avec la valeur obtenue lors du test de courte durée pour une température de 350 °C. Il subit une forte perte relative de conversion de CO₂ (49%) lors des 50 premières heures au bout desquelles sa conversion de CO₂ chute à 30,7%. Sa courbe de désactivation devient ensuite moins prononcée jusqu'à 100 h avec une perte supplémentaire de 19% pour aboutir à une conversion finale de seulement 24,8%. Cette instabilité était attendue puisqu'il a été précédemment conclu que la grande résistance à la désactivation des systèmes Ni-CZ préparés par voie sol-gel semble principalement provoquée par la présence de cations Ni²⁺ incorporés dans la CZ et à la configuration Ni²⁺-O-Ni⁰ ainsi créée. A noter que 5Ni(80-20), le catalyseur synthétisé par voie sol-gel le moins performant, accuse une perte relative de conversion de CO₂ de 37% après 100 h de test, contre 59% pour 5Ni(60-40)*acétate.

De plus, il est intéressant de se pencher sur la sélectivité de 5Ni(60-40)*acétate, dont les valeurs sont répertoriées dans le Tableau C8 et illustrées dans la Figure C20. Bien que sa sélectivité initiale vers le méthane soit relativement importante (97,3%), on constate une forte dégradation de celle-ci, qui s'établit à seulement 84,2% après 100 h sous flux réactionnel. Il est de loin le catalyseur de type Ni-CZ le moins sélectif envers le méthane, puisque 5Ni(80-20) l'est encore à 96,1% après ce même laps de temps. 5Ni(60-40)*acétate produit ainsi jusqu'à 10 fois plus de CO que 5Ni(60-40) (14,9 contre 1,5%) et 4,5 fois plus de C₂H₆ (0,9 contre 0,2%). La combinaison d'une forte désactivation et d'une baisse significative de la

sélectivité engendre une chute drastique du rendement de 64% après 100 h (passant de 58 à 21%) contre 15% pour 5Ni(60-40) (passant de 79 à 67%).

Par contre, 5Ni(60-40)*nitrate présente un comportement catalytique complètement différent. Outre sa meilleure conversion initiale (67,9%) attribuée notamment à une teneur en nickel plus importante, sa courbe de désactivation est très similaire à celle de 5Ni(60-40) avec une baisse relative de conversion de CO₂ de 11% après 50 h et de 5% supplémentaires entre 50 et 100 h (contre 11 et 3%). D'après les caractérisations structurales, 5Ni(60-40)*nitrate est proche de 5Ni(60-40)*acétate mais d'un point de vue catalytique, il est davantage similaire à 5Ni(60-40).

Des travaux ont été menés ces dernières années afin d'étudier l'effet en catalyse de l'interaction support (oxyde)-phase active. Le groupe de Che [35-37] a démontré que certains paramètres reliés à la procédure de synthèse d'un matériau de type Ni-SiO₂ tels que la méthode de préparation, le pré-traitement, la morphologie du support ou encore la nature du précurseur utilisé, influencent les interactions entre le métal de transition et le support. Deux mécanismes de nucléation et de croissance des particules de nickel sont proposés : une générant NiO massique et une autre passant par la formation préliminaire de germes de nickel en forte interaction avec le support sur lesquels NiO se dépose, produisant de fines particules d'un diamètre moyen de 3 à 5 nm. En effet, la forte interaction avec le support réduit la mobilité des particules en surface, limitant le frittage lors de la calcination et améliorant ainsi l'activité catalytique. De même, il a été observé qu'une forte interaction Fe-Ce obtenue via une préparation par coprécipitation entraîne de meilleures performances catalytiques dans la réaction de Fischer-Tropsch qu'une faible interaction Fe-Ce issue d'une synthèse effectuée par un simple mélange physique des deux phases [38]. Les résultats de TPR révèlent que pour 5Ni(60-40)*nitrate, le nickel est en plus forte interaction avec le support CZ que dans le cas de 5Ni(60-40)*acétate (section 2.4.5. chapitre II), ce qui serait en principe cohérent avec le constat établi précédemment et les résultats catalytiques de ces deux systèmes. Il est cependant difficile d'expliquer l'écart de stabilité par les mécanismes de nucléation proposés, puisque les calculs par DRX donnent un diamètre de particules de NiO inférieur pour 5Ni(60-40)*acétate. Toutefois, il serait possible que 5Ni(60-40)*nitrate favorise la formation de particules de NiO d'une taille similaire à celle obtenue dans le groupe de Che [37] à partir des germes de nickel (3 à 5 nm), trop fines pour être détectées par DRX mais très efficaces d'un point de vue catalytique.

Girardon et al. [38b] ont étudié des catalyseurs de type cobalt supporté sur silice, préparés via divers précurseurs métalliques, dans la réaction de Fischer-Tropsch. Il apparaît

que l'utilisation de nitrate ou d'acétate de cobalt conduit à des modifications importantes de l'activité catalytique. Ces changements sont attribués à la différence de thermicité de la décomposition par oxydation des précurseurs, lors de la phase de calcination. Ainsi, le nitrate (décomposition endothermique) favorise la formation d'espèces Co_3O_4 conduisant à du cobalt métallique actif après réduction, alors que l'acétate (décomposition exothermique) favorise la formation de silicate de cobalt. Pour nos catalyseurs imprégnés, l'analyse par DRX signale la présence d'une phase NiO quelque soit le sel précurseur utilisé. Il se pourrait cependant que la différence de thermicité de la décomposition des sels explique la différence de stabilité entre les deux catalyseurs préparés par imprégnation.

Catalyseur	Temps (h)	Activité S. ($\text{mol.g}_{\text{Ni}}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	X_{CO_2} (%)	S_{CH_4} (%)	S_{CO} (%)	$S_{\text{C}_2\text{H}_6}$ (%)
5Ni(60-40)	0	2,4	79,7	99,3	0,6	0,1
	50	2,1	70,6	98,6	1,2	0,2
	100	2,1	68,2	98,3	1,5	0,2
5Ni(60-40)*acétate	0	2,2	59,8	97,3	2,6	0,1
	50	1,1	30,7	88,4	10,9	0,7
	100	0,9	24,8	84,2	14,9	0,9
5Ni(60-40)*nitrate	0	1,9	67,9	98,6	1,3	0,1
	50	1,7	60,7	97,0	2,7	0,2
	100	1,6	57,4	96,5	3,2	0,3

Tableau C8 : Récapitulatif des résultats obtenus sur des systèmes 5Ni(60-40). L'activité spécifique est exprimée en $\text{mol}_{\text{CO}_2\text{transformé}}.\text{g}_{\text{Ni}}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

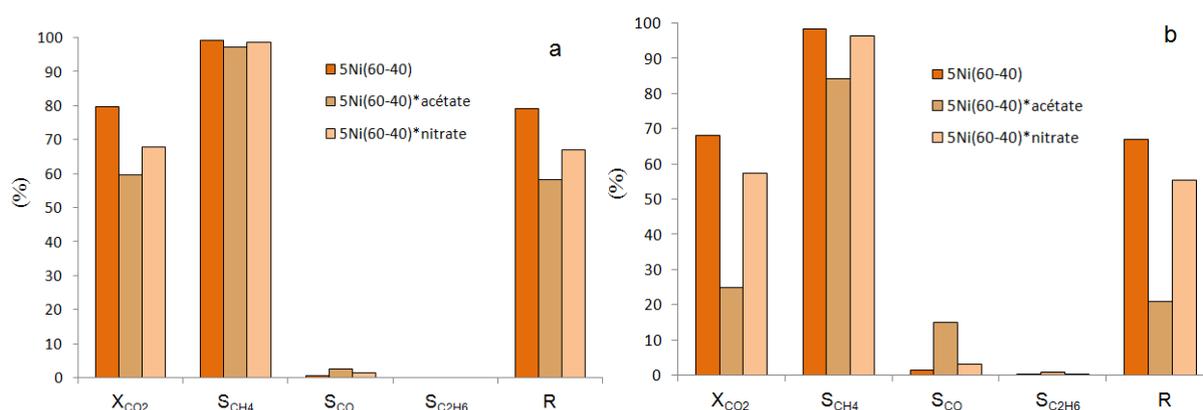


Figure C20 : Conversion (X) de CO_2 , Sélectivité (S) en CH_4 , CO et C_2H_6 et Rendement (R) sur des systèmes 5Ni(60-40) à 350 °C : (a) initialement et (b) après 100 h sous flux.

Afin de déterminer l'effet du support, des analyses par TPD- H_2 ont été effectuées. Les résultats obtenus et certains paramètres calculés sont donnés dans le Tableau C9. La surface de nickel métallique disponible est plus importante pour les matériaux préparés par

imprégnation (notamment avec un nitrate comme sel précurseur) que pour celui produit par voie sol-gel. Cette observation est cependant difficile à expliquer car de nombreux paramètres contradictoires entrent en jeu. D'une part, une partie du nickel est insérée dans la structure fluorite pour 5Ni(60-40) diminuant la quantité de Ni⁰ présent à la surface. Par ailleurs, les calculs DRX ont démontré que ce catalyseur permet une meilleure dispersion du nickel (section 2.4.3. chapitre II). De plus, la teneur de ce métal dans ces trois échantillons fluctue significativement d'après l'analyse élémentaire par ICP. Par contre, l'activité spécifique ramenée à la surface de nickel métallique indique clairement un effet du support. Ce paramètre est identique pour les deux systèmes imprégnés, mais néanmoins est supérieur pour celui synthétisé par voie sol-gel (environ 27,5 et 38,0 mmol.m⁻².s⁻¹ respectivement), dû à l'impact bénéfique de la configuration Ni²⁺_{insérés}-Ni⁰_{surface} sur l'activité initiale. Ces résultats semblent également prouver que la différence de conversion initiale de CO₂ entre les deux catalyseurs obtenus par imprégnation est due à la variation de leur teneur en nickel.

Catalyseur	H ₂ (mL.g _{cat} ⁻¹)	Surface Ni ⁰ (m ² .g ⁻¹)	Activité S. (mmol.m ⁻² .s ⁻¹)
5Ni(60-40)	0,84	3,1	38,0
5Ni(60-40)*acétate	0,86	3,1	27,7
5Ni(60-40)*nitrate	0,99	3,6	27,4

Tableau C9 : Résultats issus de la TPD-H₂ pour les 5Ni(60-40) : la surface métallique de nickel disponible et l'activité spécifique initiale ramenée à cette surface (mmol_{CO₂transformé}.m_{Nimétallique}⁻².s⁻¹).

Les paramètres expliquant les écarts de performance constatés entre les deux catalyseurs préparés par imprégnation n'ont pas été clairement identifiés, mais il semblerait que ces différences soient déterminées par la nature de l'interaction métal-support, liée à la nature de la fine couche située à leur interface.

3. Comparaison avec la littérature

Après avoir testé ces différents catalyseurs, il en résulte que 5Ni(60-40) est le plus efficace parmi ceux chargés par 5% massique de nickel, alors que 10Ni(80-20) est le plus performant de tous. Il est alors intéressant de les comparer aux autres catalyseurs de méthanation de CO₂ répertoriés dans la littérature.

Malgré les nombreux travaux consacrés aux réactions d'hydrogénation des CO_x , et plus particulièrement à la réaction de méthanation, peu d'entre eux sont comparables avec les résultats obtenus ici. En effet, bon nombre de ces contributions scientifiques sont dédiées à la méthanation sélective de CO dans des flux contenant un mélange de CO et de CO_2 , ou à des études mécanistique ou cinétique de la méthanation de CO_2 . Ainsi, dans le premier cas, le but est d'inhiber la réaction visée dans ce manuscrit, et dans le deuxième cas, la réaction est réalisée à des températures relativement basses ($<250\text{ }^\circ\text{C}$) afin de travailler à de faibles taux de conversion.

Une série pertinente de catalyseurs, testés dans des conditions similaires aux nôtres (rapport $\text{H}_2/\text{CO}_2=4$, température $\geq 250^\circ\text{C}$, charge métallique $<15\%$) sera donc examinée et comparée aux deux solides mentionnés précédemment. Cette série sera principalement centrée sur le nickel et le ruthénium, considérés comme les métaux les plus performants pour la méthanation de CO_2 . Etant donné qu'il a été démontré que le support joue un rôle dans l'activité catalytique du système, une grandeur exprimée en $\text{mmol}_{\text{CO}_2\text{conv.}}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ (notée C) sera menée. Le Tableau C10 résume les résultats obtenus pour les différents systèmes analysés.

Pour mémoire, à des températures de 250, 300 et 350 $^\circ\text{C}$, 5Ni(60-40) affiche une conversion de CO_2 de 7% (C=0,16), 63% (1,52) et 80% (1,93) et une sélectivité en CH_4 de 97,8%, 99,0% et 99,3%. Pour 10Ni(80-20), à 300 et à 350 $^\circ\text{C}$, la conversion est de 78% (C=1,89) et de 85% (2,06) et la sélectivité est de 99,4 de 99,7%.

Système catalytique*	T (°C)	Flux _{tot} /m _{cat} (mL.g ⁻¹ .s ⁻¹)	X _{CO2} - S _{CH4} (%)	C (mmol.min ⁻¹ .g ⁻¹)	Réf.
5Ni(60-40)	300	6,1	63 - 99	1,52	
	350		80 - >99	1,93	
10Ni(80-20)	300	6,1	78 - >99	1,89	
	350		86 - >99	2,06	
	350		12,2	57 - 98	
6,2Pd-3,6Mg/SiO ₂	350		18 - 71	0,15	[39]
	450		59 - 95	0,48	
10Ni/SiO ₂	290	1,7	32 - >99	0,26	[40]
10Ni/TiO ₂	385	1,7	46 - 81	0,37	
30%Ni-Zr-Mm	300	1,5	82 -	0,60	[41]
3%Ni-ZrO ₂	300	1,5	78 -	0,57	[42]
5Ni/La ₂ O ₂ CO ₃	300	2,1	40 - 89	0,41	[43]
12%Ni/ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	360	2,3	70 - >99	0,85	[44]
15Ni/RHA-Al ₂ O ₃	400	8,3	32 - 81	1,29	[45]
	500		64 - 90	2,58	
4%Ru-CeO ₂	450	12,5	55 - 99	2,22	[46]
3Ru-TiO ₂	353		88 -	2,52	[47]

Tableau C10 : Récapitulatif des résultats obtenus pour différents systèmes catalytiques répertoriés dans la littérature et pour deux de nos systèmes : 5Ni(60-40) et 10Ni(80-20).

* Lorsqu'un nombre ou un pourcentage précède le métal actif dans la dénomination du système catalytique, il indique respectivement le pourcentage massique ou atomique de cet élément dans la composition du matériau.

Park et al. [39] sont parvenus à méthaniser CO₂ avec du palladium, qui ne forme habituellement que CO. Ils ont mené des recherches sur 6,2Pd-3,6Mg/SiO₂ (6,2 et 3,6% massique de palladium et de magnésium respectivement) à des températures variant de 300 à 450 °C dans un flux CO₂/H₂/Ar=2/8/2 (mL.min⁻¹). A 350 °C, la conversion est de seulement 18% (C=0,15) avec une faible sélectivité en méthane de 71%. A 450 °C, l'activité du catalyseur s'améliore, affichant une conversion de 59% (C=0,48) et une sélectivité de 95,3%. Les performances de ce système, même avec un apport énergétique supplémentaire (450 °C) restent largement inférieures à celles de 5Ni(60-40), en termes de conversion, de sélectivité et de la valeur de C.

Spinicci et al. [40] ont étudié 10Ni/SiO₂ et 10 Ni/TiO₂ (10% massique de nickel) à différentes températures allant de 260 à 420 °C. Les conditions ne sont pas clairement précisées et seuls des intervalles sont donnés, nous allons donc prendre les valeurs limites dans le but de surestimer leurs résultats (m_{cat}=300 mg et flux_{tot}=30 mL.min⁻¹). Les meilleures performances sont obtenues à 290 °C pour 10Ni-SiO₂ avec une conversion de CO₂ de 32% (C=0,26) et une sélectivité de 100% en CH₄, et à 385 °C pour 10Ni-TiO₂ avec une conversion de 46% (C=0,37) mais une sélectivité de seulement 81%. A titre de comparaison, notre système 5Ni-silice donne une valeur de C de 0,22 à 300 °C, ce qui est comparable.

Yamasaki et al. [41] ont évalué des matériaux de type Ni-Zr-Sm et Ni-Zr-Mm (Mm pour "mish metal", un mélange de terres rares dont la composition atomique est la suivante : 23% de lanthane, 54% de cérium, 6% de praséodyme et 17% de néodyme) à des températures comprises entre 150 et 300 °C. Ils ont employé un facteur $\text{flux}_{\text{tot}}/\text{masse}_{\text{cat}}$ de $1,5 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ contre 6,1 dans notre cas. Le catalyseur 30%Ni-Zr-Mm (% atomique) affiche une conversion de 82% à 300 °C ($C=0,60$). Malgré une énorme charge en nickel, et une meilleure conversion que 5Ni(60-40), ce matériau ne rivalise pas avec notre système si l'on considère la grandeur C. Des matériaux davantage chargés en nickel ont été testés, améliorant légèrement l'activité, mais ne présentent aucun intérêt du point de vue d'une application industrielle. A noter que 10Ni(80-20) affiche une conversion très proche de 30%Ni-Zr-Mm (78%) et une valeur de C trois fois supérieure (1,89)

Ce même groupe a étudié des systèmes Ni-ZrO₂ dans les mêmes conditions que précédemment [42]. 3%Ni-ZrO₂ (% atomique) donne une conversion de 78% à 300 °C ($C=0,57$), tout aussi efficace que les solides précédents mais avec une charge en nickel fortement réduite. Néanmoins, aucune de ces études ne donnent d'information quant à la stabilité des catalyseurs.

Gao et al. [43] ont travaillé avec des pérovskites de type LaNiO₃ et un catalyseur 5Ni/La₂O₂CO₃ (5% massique de nickel) à 300 °C avec un facteur $\text{flux}_{\text{tot}}/\text{masse}_{\text{cat}}$ de $2,1 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Pour ce dernier, une conversion de 40% est mesurée ($C=0,41$) avec une sélectivité de 88,9%. Vis-à-vis de ces trois paramètres, ce catalyseur est moins performant que 5Ni(60-40). Une pérovskite LaNiO₃ stœchiométrique, activée à 500 °C, permet une conversion de 78% ($C=0,78$) et une sélectivité de 99,4%. Dotée d'une charge en nickel beaucoup plus importante, elle permet d'atteindre un taux de conversion et une sélectivité identiques à 10Ni(80-20), mais pour une valeur de C plus faible. Ce matériau a démontré une excellente stabilité durant 40 h sous flux.

Cai et al. [44] ont amélioré le comportement catalytique de Ni-Al₂O₃ en utilisant des matériaux de type 12%Ni/ZrO₂-Al₂O₃ (% atomique). A 360 °C et avec un facteur $\text{flux}_{\text{tot}}/\text{masse}_{\text{cat}}$ de $2,3 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, ce solide conduit à une conversion de 70% ($C=0,85$) avec une sélectivité proche de 100%. L'activité de ce système est moindre comparée à celle de 10Ni(80-20) et sa valeur de C plus de deux fois inférieure. Ces catalyseurs ont démontré une très bonne stabilité durant 100 h sous flux.

Chang et al. [45] ont évalué les performances catalytiques de 15Ni/RHA-Al₂O₃ (RHA pour Rice Husk Ash) et 15Ni/SiO₂-Al₂O₃ (15% massique de nickel) entre 400 et 800 °C en employant un facteur $\text{flux}_{\text{tot}}/\text{masse}_{\text{cat}}$ de $8,3 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. 15Ni/RHA-Al₂O₃, le catalyseur le plus

efficace, affiche respectivement à 400, 500 et 800 °C une conversion de 32% ($C=1,29$), 64% (2,58) et 79% (3,19) et une sélectivité d'environ 81, 90 et 0%. A 400 °C, ce matériau n'est pas compétitif par rapport à nos solides. A 500 °C, la valeur de C (2,58) est importante mais la sélectivité est très moyenne (90%). Ainsi, malgré une valeur de C plus faible, il semble plus avantageux d'employer 5Ni(60-40) à 350 °C (trois fois moins chargé en nickel).

Par comparaison avec ces différents catalyseurs à base de nickel (ou de palladium pour le premier), nos systèmes de type Ni-CZ se révèlent être plus performants, offrant une très bonne conversion accompagnée d'une excellente sélectivité et conduisant à une valeur de C généralement supérieure à celle calculée pour les autres matériaux. De plus, nos conditions réactionnelles sont comparables, en termes de température et de charge en phase active, ou moins favorables, par rapport à celles utilisées dans les autres travaux présentés.

Deux catalyseurs à base de ruthénium seront à leur tour étudiés afin de comparer leurs performances avec celles de nos systèmes Ni-CZ.

Sharma et al. [46] ont examiné le système 4%Ru-CeO₂ (% atomique) entre 100 et 500 °C avec un facteur $\text{flux}_{\text{tot}}/\text{masse}_{\text{cat}}$ de 12,5 mL.g⁻¹.s⁻¹. Les performances communiquées, à 450 °C, donnent une conversion de 55% ($C=2,22$) et une sélectivité de 99%. Même si la température est élevée, le matériau semble intéressant avec une valeur de C importante, ainsi qu'une forte sélectivité malgré une conversion relativement faible. Un test a montré la stabilité du catalyseur pendant 15 h. Ceci dit, si nous exploitons les résultats obtenus pour 10Ni(80-20) à 350 °C avec un GHSV de 87000 h⁻¹ (section 1.6.), ramenant ainsi le facteur $\text{flux}_{\text{tot}}/\text{masse}_{\text{cat}}$ à 12,2 mL.g⁻¹.s⁻¹, nous calculons une valeur de C de 2,78 (conversion de 57% et sélectivité de 98%). Le système 10Ni-CZ surclasse donc 4%Ru-CeO₂.

Pour finir, le métal noble le plus actif, supporté sur le support connu pour être le plus performant, est utilisé comme base de comparaison. Ainsi, Brooks et al. [47] ont travaillé avec un catalyseur 3Ru-TiO₂ (3% massique de ruthénium) dans des conditions très proches des nôtres : un GHSV de 45000 h⁻¹ et une température de 353 °C. Le catalyseur, placé dans un microréacteur, convertit alors 88% de CO₂ ($C=2,52$) et se révèle stable pendant 77 h. Ce système est donc plus performant que nos catalyseurs de type Ni-CZ.

Les réserves mondiales de ruthénium sont extrêmement limitées. De juillet 2010 à juillet 2011, la valeur moyenne du rapport de prix entre le ruthénium et le nickel est d'environ 260. Ainsi d'un point de vue purement économique, le catalyseur contenant 3% massique de ruthénium coûte environ 230 fois plus cher que celui chargé avec 5% massique de nickel (en négligeant le coût du support). Pour une hypothétique utilisation à l'échelle industrielle, il

paraît difficile d'imaginer que l'amélioration constatée pour 3Ru-TiO₂ par rapport à 5Ni(60-40) justifie un tel effort financier. Le solide 5Ni(60-40), moins performant, reste donc plus attractif.

Pour conclure, nos matériaux de type Ni-CZ semblent être largement compétitifs vis-à-vis des catalyseurs répertoriés dans la littérature, y compris ceux à base de métal noble.

4. Etude de la désactivation

Dans ce chapitre, plusieurs hypothèses pouvant expliquer les différences de stabilité entre les catalyseurs ont été mentionnées. On peut citer le rôle bénéfique que semble avoir les Ni²⁺ incorporés dans la CZ et la configuration Ni²⁺-O-Ni⁰ qui en résulte, les propriétés redox de l'oxyde mixte, la dispersion des particules de nickel (généralement liée à la surface spécifique) ou encore la réoxydation progressive du nickel métallique actif à la surface du support. D'autres paramètres bien connus pour avoir un impact sur la résistance des matériaux à la désactivation pourraient intervenir dans notre cas et doivent également être pris en considération, tels que le dépôt de carbone, le frittage des particules de nickel ou bien le rejet progressif des cations Ni²⁺ insérés dans la structure fluorite. Dans le but de mieux comprendre la désactivation des systèmes évalués dans la réaction de méthanation du dioxyde de carbone, un test de régénération et des caractérisations après tests ont été effectués et sont présentés dans cette section.

4.1. Dépôt de carbone (coking)

Un des facteurs de désactivation les plus classiques en catalyse hétérogène est le dépôt de carbone à la surface des catalyseurs, empoisonnant ou rendant inaccessible les sites actifs de la réaction. Afin d'évaluer la quantité de carbone déposée sur les matériaux au cours des tests de longue durée, des analyses par oxydation à température programmée (TPO) ont été entreprises sur un Micromeritics Autochem II équipé d'un spectromètre de masse (au GGRC-ISIC-EPFL, à Lausanne en Suisse). 50 mg de catalyseur ayant réagi lors d'un test de longue durée dans la réaction de méthanation de CO₂ ont été utilisés. Avant la TPO, une TPD a été réalisée sous un flux de He pur jusqu'à 600 °C avec une rampe de montée en température de

15°C.min⁻¹, afin de nettoyer la surface du solide. La température est alors ramenée à l'ambiante et la TPO est effectuée sous un flux de 2% O₂ dans He jusqu'à 900 °C avec une rampe de 15 °C.min⁻¹.

La Figure C21 présente les profils TPO (signal m/z=44, correspondant à CO₂, en fonction de la température) de trois systèmes catalytiques distincts : 5Ni(80-20) qui est le catalyseur de type Ni-CZ préparé par voie sol-gel le moins stable ; 5Ni-0,5Rh(80-20) pour évaluer l'impact du métal noble et 5Ni(20-80) pour évaluer l'effet du rapport C/Z.

Des travaux sur Pt/CZ suggèrent que les différents pics de CO₂ doivent être attribués selon la localisation du carbone et non selon le type d'espèces [48,49]. Ainsi, le pic à basse température correspondrait à la formation de carbone à proximité des sites métalliques alors que les pics à plus hautes températures seraient attribués à la formation de carbone sur le support. La présence du pic centré vers 290 °C détecté pour 5Ni(80-20) pourrait donc expliquer la forte désactivation constatée pour ce solide.

Certaines grandeurs calculées à partir des résultats de la TPO pour divers systèmes sont répertoriées dans le Tableau C11. Le nombre de moles de carbone déposé et le nombre de moles de CO₂ transformé au cours du test sont donnés, ainsi que le rapport entre ces deux valeurs exprimé en pourcentage. Même s'il est intéressant de noter que les deux catalyseurs les plus résistants à la désactivation, i.e. 10Ni(80-20) et 5Ni(60-40), donnent les valeurs les plus basses, ce paramètre n'évolue pas de manière proportionnelle à la désactivation constatée pour les différents catalyseurs. Par exemple, 5Ni-0,5Rh(80-20) révèle un dépôt de carbone supérieur à 5Ni(80-20) alors qu'il s'est montré plus stable au cours du temps que ce dernier. On constate que la quantité de carbone déposé par mole de CO₂ convertie est très faible, variant de 3,5.10⁻⁵% pour 10Ni(80-20) à 2,7.10⁻⁴% pour 5Ni-0,5Rh(80-20). De plus, l'analyse d'échantillons après un test de longue durée en microscopie électronique à balayage (MEB) n'a dévoilé aucune trace de fibres de carbone communément observées lorsqu'un dépôt de carbone important est avéré, confirmant cette hypothèse. On estime donc que la désactivation n'est pas due à un dépôt de carbone.

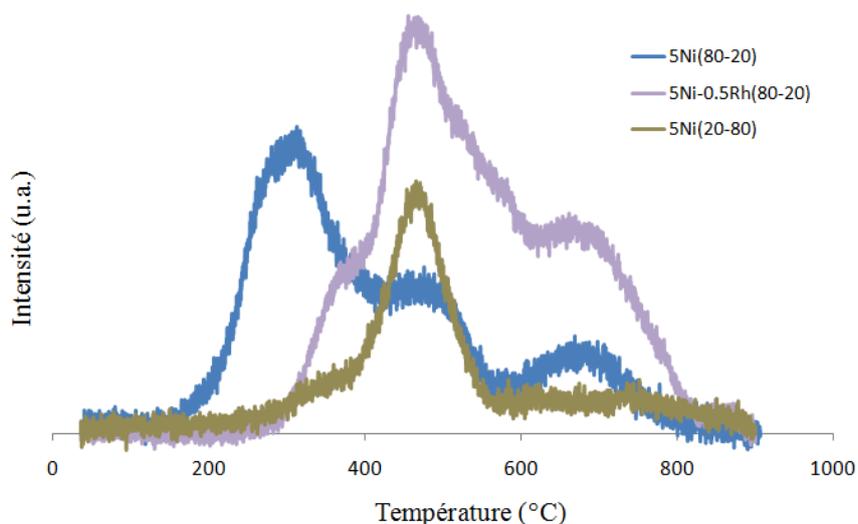


Figure C21 : Profils TPO de 5Ni(80-20), 5Ni-0,5Rh(80-20) et 5Ni(20-80) en suivant la masse moléculaire 44 (CO₂).

Catalyseur	$n_{\text{Cdéposé}}$	$n_{\text{CO2transf}}$	$n_{\text{Cdéposé}}/n_{\text{CO2transf}}$ (%)
5Ni(80-20)	$4,1 \cdot 10^{-6}$	2,23	$1,9 \cdot 10^{-4}$
10Ni(80-20)	$1,7 \cdot 10^{-6}$	4,89	$3,5 \cdot 10^{-5}$
5Ni-0,5Rh(80-20)	$5,7 \cdot 10^{-6}$	2,08	$2,7 \cdot 10^{-4}$
5Ni(60-40)	$8,1 \cdot 10^{-7}$	2,19	$3,7 \cdot 10^{-5}$
5Ni(20-80)	$2,0 \cdot 10^{-6}$	1,59	$1,3 \cdot 10^{-4}$
5Ni(60-40)*acétate	$8,9 \cdot 10^{-7}$	0,70	$1,3 \cdot 10^{-4}$

Tableau C11 : Résultats issus de la TPO pour divers catalyseurs de type Ni-CZ.

Un bilan carbone global a été calculé pour le catalyseur 5Ni(80-20), qui est, parmi les systèmes testés, un des moins actif, sélectif et stable. Les résultats, présentés dans le Tableau C12, montrent que le bilan carbone est bien vérifié lorsque CH₄, CO₂, CO et C₂H₆ sont les constituants considérés comme présents en sortie de réacteur. Cela semble appuyer le fait qu'une infime quantité de carbone se dépose à la surface du catalyseur au cours de l'essai, et confirme également que si d'autres sous-produits sont formés dans les phases gazeuse et liquide, ils le sont dans des proportions négligeables.

Température (°C)	$n_{\text{sortant}}/n_{\text{entrant}}$ (%)
250	99,6
300	99,9
350	>99,9
400	>99,9
350 isotherme	99,8

Tableau C12 : Bilan carbone calculé pour 5Ni(80-20) à différentes températures, et en isotherme pendant 150 h à 350 °C.

La limitation de l'effet de coking peut s'expliquer par deux moyens. Soit le carbone formé via la réduction de CO_2 ($\text{CO}_2 + 2 \text{H}_2 = \text{C} + 2 \text{H}_2\text{O}$) est facilement et rapidement transformé en CH_4 (avec des CH_x comme espèces intermédiaires). Soit la forte mobilité de l'oxygène dans la CZ permet une réoxydation efficace de ce carbone, le transformant en CO ou CO_2 qui peuvent alors réagir à nouveau ou ressortir du réacteur dans le flux des produits. En effet, l'efficacité des oxydes CeO_2 et CeZrO_2 pour éviter l'accumulation de carbone à leur surface, de par leurs importantes propriétés de stockage d'oxygène, est bien connue dans la littérature [50,51].

4.2. Réoxydation du nickel métallique

Le nickel métallique présent à la surface du catalyseur constitue la phase active pour cette réaction et il a été vérifié par TPD- H_2 que cette espèce permet l'adsorption de l'hydrogène sur les systèmes Ni-CZ, la quantité adsorbée sur ce support étant négligeable. Une réoxydation progressive de Ni^0 entraînerait donc une désactivation au cours du temps. Bien que l'atmosphère réactionnelle soit plutôt réductrice (constituée majoritairement de H_2 comme réactif et de CH_4 comme produit), on ne peut exclure la possibilité qu'il soit oxydé par le dioxyde de carbone ou par l'eau formée.

Par DRX, il est aisément possible de distinguer la phase oxyde NiO de la phase métallique Ni^0 , comme cela est le cas dans la Figure C22 pour 5Ni(80-20) à l'état brut et après réduction par TPR respectivement. Les analyses des échantillons après le test de courte durée (balayage de la température) et le test de longue durée (isotherme à 350 °C) signalent la présence de raies à 45 et 52 ° attribuées à la phase métallique (fiche JPCDS n° 01-1258) alors que les principaux signaux caractéristiques de la phase oxyde (37, 43 et 63 °, fiche JPCDS n° 85-1977) ne sont pas détectés. Il semblerait donc que le nickel ne soit pas oxydé au cours de la réaction.

Par contre, des analyses effectuées après test par XPS, qui est une technique de surface, indiquent que le nickel se trouve principalement dans un état d'oxydation +2, signalant la présence de la phase NiO. Il semblerait donc qu'après test, une fine couche externe des particules de nickel soit oxydée spontanément par contact avec l'air. Le cœur de la particule resterait à l'état métallique, expliquant les résultats, à première vue contradictoires, obtenus par DRX et XPS.

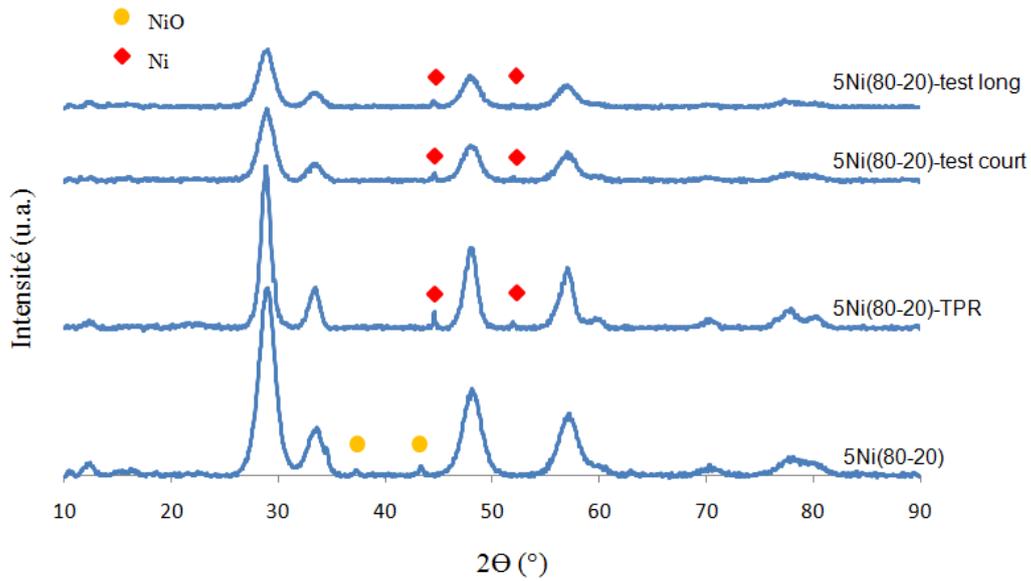


Figure C22 : Diffractogrammes du catalyseur 5Ni(80-20) après différentes étapes.

Pour vérifier que le nickel n'est pas réduit au cours de la réaction, un test de longue durée a été mené sur 10Ni(80-20) avec des périodes de réduction au cours desquelles le système a subi le même traitement que lors de la pré-réduction. Le résultat est présenté dans la Figure C23.

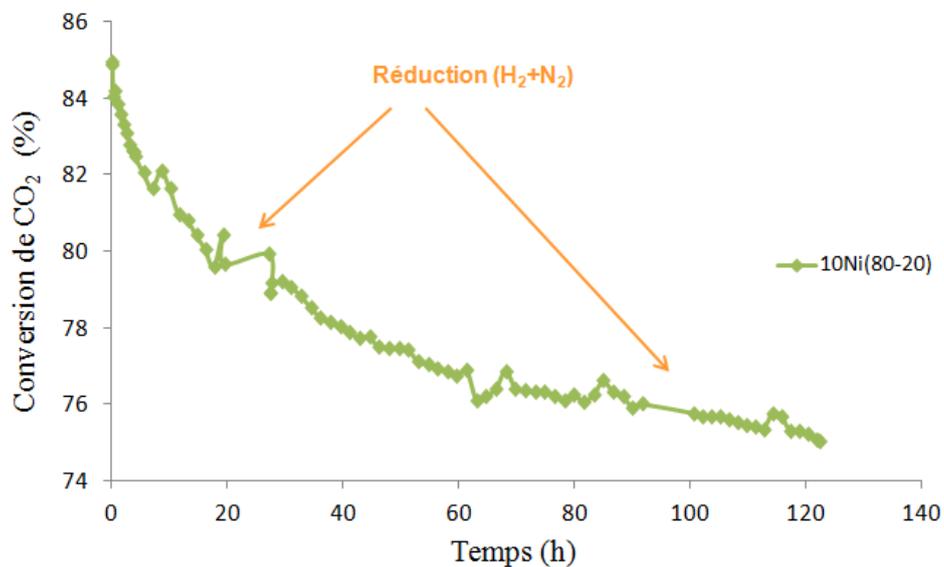


Figure C23 : Conversion de CO_2 à 350 °C pendant environ 120 h sur 10Ni(80-20).

Une première phase de réduction a été effectuée après 20 h de test, dans la zone initiale de forte désactivation et une deuxième phase après 92 h, lorsque le catalyseur est stable. Dans les deux cas, aucun regain d'activité n'est observé après ces phases de réduction.

Ces observations confirment l'idée que le nickel est maintenu à l'état métallique sous le flux réactionnel. On en conclut que la désactivation des systèmes Ni-CZ n'est pas provoquée par une réoxydation partielle de la phase active Ni⁰ en NiO au cours du temps.

4.3. Frittage des particules de nickel

Un autre facteur ayant un impact considérable sur la stabilité d'un catalyseur est le frittage des particules métalliques constituant la phase active. Dans le but d'étudier l'importance de ce phénomène dans le cas des systèmes Ni-CZ appliqués à la réaction de méthanation de CO₂, des analyses par DRX ont été effectuées sur des échantillons après des tests longue durée et le diamètre moyen des particules de nickel a été calculé. Les résultats sont présentés dans le Tableau C13.

Catalyseur	D NiO (nm) avant test	D Ni ⁰ (nm) après test
5Ni(80-20)	26,3	37,2
10Ni(80-20)	11,5	33,5
5Ni-0,5Rh(80-20)	16,1	31,0
5Ni(60-40)	20,8	39,0
5Ni(20-80)	14,4	35,0
5Ni(60-40)*acétate	22,2	50,7
5Ni(60-40)*nitrate	31,5	52,9

Tableau C13 : Taille des particules (D) de NiO de Ni⁰ calculée pour des solides avant et après test respectivement.

Pour l'ensemble des catalyseurs, un grossissement des particules de nickel est observé. De plus, pour les catalyseurs après test, c'est une phase métallique Ni⁰ qui est détectée par DRX. C'est donc le diamètre de particules de Ni⁰ qui est calculé, et non de NiO (plus volumineuses par nature). L'effet réel de frittage est donc plus important qu'il n'apparaît dans le tableau. On constate que le frittage est accentué sur les matériaux synthétisés par imprégnation. Ainsi, les catalyseurs préparés par la méthode sol-gel, avec des cations Ni²⁺ insérés dans la structure fluorite, limitent cet effet néfaste, confirmant le rôle bénéfique supposé de ces cations. De plus, on peut remarquer que le diamètre moyen minimum pour les particules de Ni⁰ est trouvé pour 5Ni-0,5Rh(80-20).

On peut en conclure que l'effet de frittage est un facteur important vis-à-vis de la désactivation des catalyseurs Ni-CZ. Cependant, le taux de frittage ((D Ni⁰-D NiO)/D NiO) n'évolue pas de manière comparable à la perte d'activité constatée pour les divers matériaux.

Ainsi, 5Ni(80-20) présente une faible stabilité mais aussi le taux de frittage le plus bas (41%). D'autres paramètres influent donc sur la désactivation des catalyseurs. En effet, on sait que les propriétés structurales du support ont un impact prépondérant sur l'activité du matériau. Il faut donc évaluer les éventuels changements de structure tels que le rejet progressif des ions Ni^{2+} insérés dans la CZ.

4.4. Rejet des cations Ni^{2+} insérés dans la CZ

Il a été démontré que l'insertion partielle des cations Ni^{2+} dans la structure fluorite de la CZ influence fortement l'activité catalytique des systèmes de type Ni-CZ, et il semble qu'elle a également un impact sur leur stabilité. Il est donc important de déterminer si ces cations sont maintenus dans la maille de l'oxyde mixte ou s'ils sont progressivement réduits et rejetés à l'extérieur.

Par calculs DRX, il apparaît que le paramètre de maille des oxydes mixtes CZ augmente après test. Cela pourrait être dû à un rejet des cations Ni^{2+} hors de la fluorite mais peut également s'expliquer par une réduction partielle attendue des ions Ce^{4+} en Ce^{3+} , puisque le rayon ionique de ce dernier est plus grand (0,97 et 1,10 Å respectivement).

Des analyses de pré-réduction suivies de TPR ont alors été menées en suivant la même procédure que dans la section 2.3.5. du chapitre II pour tenter de déterminer l'état d'oxydation des différentes espèces avant et après test. Deux catalyseurs pour lesquels une insertion de cations Ni^{2+} est avérée, 5Ni(60-40) et 10Ni(80-20)-400°C, ont été utilisés pour cette étude. Les profils obtenus sont donnés dans les Figures C24 et C25. Sur les profils de la pré-réduction (Figures C24a et C25a), le pic attribué à la réduction de NiO est observé à 286 °C pour 10Ni(80-20)-400°C et à 325 °C pour 5Ni(60-40) avant test. Il est utile de rappeler que la rampe de température utilisée pour cette phase est de 4 °C.min⁻¹, ce qui explique les écarts dans les températures de réduction par rapport à celles observées lors des TPR classiques (sections 2.3.5. et 2.5.3. chapitre II). Après test, deux modifications majeures sont observées : l'intensité du pic augmente et ce dernier se déplace vers des températures plus basses (243 et 255 °C respectivement). Cela signifie que la quantité de NiO augmente après réaction et que l'interaction du nickel avec le support s'affaiblit. De plus, la zone de réduction autour de 350 °C, attribuée à la réduction partielle des cations Ni^{2+} insérés dans la structure fluorite, n'est plus détectée après test. Ces différentes observations semblent indiquer qu'au cours de

l'essai catalytique, les cations Ni^{2+} insérés sont progressivement éjectés hors de la structure de la CZ et se retrouvent à la surface du support sous forme de NiO.

Les profils des TPR effectués directement après la pré-réduction sont présentés dans les Figures C24b et C25b. Pour le matériau 5Ni(60-40) avant test, la présence du pic à 551 °C signale que des cations Ni^{2+} sont préservés suite au pré-traitement en accord avec les résultats de la section 2.3.5. du chapitre II. Après test, l'intensité de ce pic diminue fortement, confirmant le rejet d'une grande partie de ces cations hors de la structure de la CZ. Pour le système 10Ni(80-20)-400°C, le pic attribué à la réduction des cations Ni^{2+} insérés est situé à 548 °C avant test et n'est plus visible après test. Cependant, il pourrait être englobé dans le large pic obtenu. Ainsi, tous les cations Ni^{2+} , ou presque, sont rejetés sous forme de NiO dans ce cas. Lors de la pré-réduction du catalyseur 10Ni(80-20)-400°C, on observe effectivement que ces cations sont plus réductibles (température de réduction plus basse et quantité réduite plus importante) que ceux du catalyseur 5Ni(60-40) et sont donc plus aisément expulsés de la structure de l'oxyde mixte.

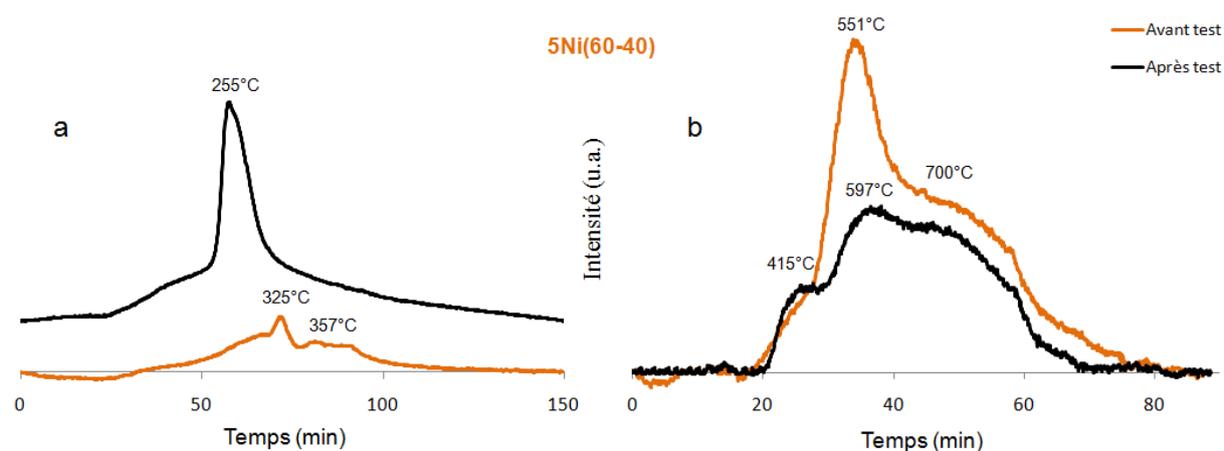


Figure C24 : Profils pré-réduction (a) + TPR (b) pour 5Ni(60-40).

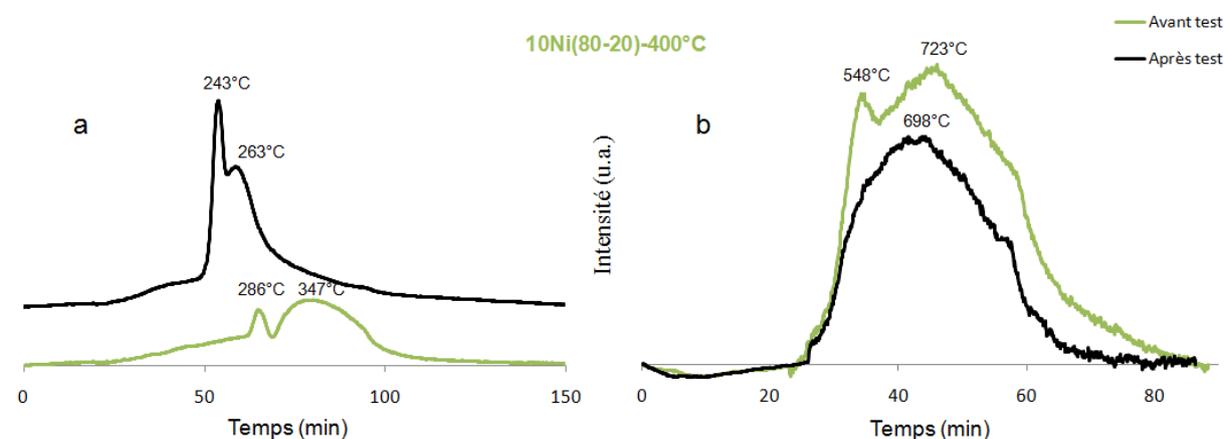


Figure C25 : Profils pré-réduction (a) + TPR (b) pour 10Ni(80-20)-400°C.

On sait que le support joue un rôle actif vis-à-vis des performances catalytiques des systèmes de type Ni-CZ et que cette activité dépend fortement de la quantité de cations Ni²⁺ insérés dans la structure de la CZ (section 2.2.2.). Hors, l'étude précédente démontre un rejet important de ces cations au cours de la réaction pour le système 5Ni(60-40). Il est alors intéressant d'étudier l'impact de ce changement structurel subi par le catalyseur, sur l'effet du support vis-à-vis de l'activité catalytique. De ce fait, des analyses par TPD-H₂ ont été réalisées sur le catalyseur 5Ni(60-40) ayant réagi pendant un test de longue durée. L'objectif est d'évaluer la surface métallique de nickel présent à la surface de ce matériau ainsi que son activité spécifique (ramenée à cette surface) en fin de test. Un catalyseur dopé par du rhodium et des catalyseurs imprégnés, pour lesquels il a été établi que le nickel n'est pas inséré dans la structure de la CZ, sont également analysés. Les résultats sont présentés dans le Tableau C14.

Catalyseur	Avant test		Après test	
	Surface Ni ⁰ (m ² .g ⁻¹)	Activité S. (mmol.m ⁻² .s ⁻¹)	Surface Ni ⁰ (m ² .g ⁻¹)	Activité S. (mmol.m ⁻² .s ⁻¹)
5Ni(60-40)	3,1	38,0	3,5	28,4
5Ni(60-40)*acétate	3,1	27,7	2,4	15,1
5Ni(60-40)*nitrate	3,6	27,4	3,5	24,3
5Ni-0,5Ru(80-20)	4,4	25,5	3,4	24,3

Tableau C14 : Résultats issus de la TPD-H₂ pour divers catalyseurs, avant et après test: la surface métallique de nickel disponible et l'activité spécifique initiale ramenée à cette surface (mmol_{CO2transformé}.m_{Nimétallique}⁻².s⁻¹).

Pour 5Ni-0,5Ru(80-20), la surface de nickel métallique disponible diminue à cause du frittage observé par DRX (section 4.3.) mais l'activité spécifique reste constante (passant de 25,5 à 24,3 mmol.m⁻².s⁻¹) au cours du test catalytique. Diverses techniques de caractérisation ont démontré que la présence d'un métal noble n'autorise pas l'insertion partielle de cations Ni²⁺ dans la CZ. Aucun changement structurel n'est donc attendu dans ce cas, ce qui explique ce résultat.

Les systèmes imprégnés possèdent ces mêmes caractéristiques, des observations similaires sont donc attendues. Pour 5Ni(60-40)*nitrate, une légère diminution de la surface de Ni⁰ est constatée et l'activité spécifique reste relativement stable, comme prévu. Par contre, pour 5Ni(60-40)*acétate, la baisse de la surface de Ni⁰ s'accompagne d'une forte chute de l'activité spécifique (passant de 27,7 à 15,1 mmol.m⁻².s⁻¹). Ce matériau s'est avéré le moins sélectif envers le méthane, produisant du monoxyde de carbone dans des proportions largement supérieures aux autres systèmes de type Ni-CZ (14,9% de CO en fin de test contre 3,2% pour 5Ni(60-40)*nitrate par exemple). On peut émettre l'hypothèse que cette molécule

empoisonne fortement le catalyseur, entraînant cette baisse importante de l'activité spécifique. Cela expliquerait aussi l'évolution parallèle entre la sélectivité en CH₄ et la stabilité observée sur l'ensemble des matériaux testés.

Enfin, 5Ni(60-40) se démarque des autres systèmes puisque sa surface disponible de nickel métallique augmente durant le test. Il semble donc que la phase supplémentaire de nickel de surface créée par le rejet partiel des cations Ni²⁺ préalablement insérés dans la structure fluorite compense, et dépasse même, le frittage constaté par les calculs DRX. De plus, l'activité spécifique de 5Ni(60-40) diminue. Cette diminution est attribuée à un changement structural précédemment établi : l'expulsion partielle, par réduction, des cations Ni²⁺ incorporés dans la CZ.

4. Conclusions

L'étude thermodynamique indique que la réaction de méthanation de CO₂ est favorisée à basse température (exothermique) : la conversion théorique de CO₂ est de 100% jusqu'à 150 °C et de 83% à 400 °C. De plus, Elle est extrêmement sélective en méthane (>99,4%).

Des tests préliminaires ont fixé certaines conditions de préparation du catalyseur et de réaction : les températures de calcination (500 °C) et de pré-réduction (400 °C) du solide, la vitesse volumétrique horaire (43000 h⁻¹) et la température de réaction pour les tests isothermes (350 °C).

Des tests catalytiques ont alors été réalisés, selon ces conditions prédéfinies, avec les diverses séries de solides présentées dans le chapitre précédent.

Les catalyseurs de type Ni-CZ se sont avérés plus performants que les systèmes Ni-alumine, Ni-silice ou Ni-HY. Ce résultat est notamment attribué aux excellentes propriétés redox et à la forte mobilité de l'oxygène des oxydes mixtes CZ. Ils présentent une importante activité, une excellente sélectivité en méthane et une grande résistance à la désactivation.

Le nickel métallique est la phase active de la réaction. Les catalyseurs doivent donc être pré-réduits *in situ*. D'un autre côté, des analyses par TPD-H₂ ont mis en évidence un rôle important des propriétés structurales du support sur les performances catalytiques. La présence de cations Ni²⁺ insérés dans la structure de la CZ s'est avérée bénéfique en termes d'activité et de stabilité. De ce fait, un compromis entre la quantité de cations Ni²⁺ insérés et

la quantité de Ni^0 de surface est nécessaire pour optimiser le comportement catalytique du solide. Ainsi, la cérine stœchiométrique, notée (60-40), constitue le meilleur support parmi les trois CZ évaluées pour la réaction de méthanation de CO_2 .

L'addition de métaux nobles dope les performances de 5Ni(80-20), notamment en permettant une meilleure dispersion du nickel. Par contre, leur présence empêche l'insertion des cations Ni^{2+} , engendrant une perte d'activité pour 10Ni(80-20). De plus, le coût de ces métaux demeure très élevé. Leur usage n'est donc pas souhaitable.

Le cobalt est moins actif et sélectif que le nickel et l'étude de systèmes bimétalliques Ni-Co-CZ a démontré l'importance de la configuration $\text{Ni}^{2+}_{\text{insérés}}/\text{Ni}^0_{\text{surface}}$ dans les résultats catalytiques obtenus, qui s'est avérée bien plus efficace que la configuration $\text{Co}^{2+}_{\text{insérés}}/\text{Ni}^0_{\text{surface}}$.

La synthèse par imprégnation produit des matériaux exempts de cations Ni^{2+} insérés dans la structure de l'oxyde mixte. Ainsi, leur activité catalytique est inférieure à celle de leur homologue 5Ni(60-40) préparé par voie sol-gel. Cependant, la résistance à la désactivation de 5Ni(60-40)*nitrate s'apparente à celle de 5Ni(60-40), et est largement supérieure à celle de 5Ni(60-40)*acétate. Cette disparité pourrait être due à la différence de thermicité de la décomposition des deux sels.

Enfin, une étude a été menée sur la désactivation des solides de type Ni-CZ. Une éventuelle réoxydation progressive de Ni^0 a été écartée, et la quantité de carbone déposé sur la surface du catalyseur au cours des tests est négligeable. Le frittage des particules de nickel et le rejet partiel des cations Ni^{2+} insérés semblent être les causes principales de la perte d'activité observée au cours du temps. Le monoxyde de carbone, sous-produit principal de la réaction, pourrait également empoisonner le catalyseur.

Références bibliographiques

- [1] H. Renon, J.M. Prausnitz, *Am. Inst. Chem. Eng. J.* 14 (1968) 135-144.
- [2] O. Hernandez-Garduza, F. Farcia-Sanchez, A. Salas-Padron, G. Eliosa-Jimenez, *Chem. Eng. J.* 77 (2000) 203-213.
- [3] A.E. Aksoylu, Z. Misirli, I. Önsan, *Appl. Catal. A* 168 (1998) 385-397.
- [4] F.W. Chang, M.S. Kuo, M.T. Tsay, M.C. Hsieh, *Appl. Catal. A* 247 (2003) 309-320.
- [5] F. Solymosi, A. Erdöhelyi, T. Bansagi, *J. Catal.* 68 (1981) 371-382.
- [6] C.K. Vance, C.H. Bartholomew, *Appl. Catal.* 7 (1983) 169-177.
- [7] K. Parkhomenko, A. Tyunyaev, L.M. Martinez Tejada, A. Dedov, A. Loktev, I. Moiseev, A.C. Roger, *Mat. Sci. Eng.* 19 (2011) 012008.
- [8] R. Monte, P. Fornasiero, J. Kaspar, P. Rumori, G. Gubitosa, M. Graziani, *Appl. Catal. B* 24 (2000) 157-167.
- [9] N. Laosiripojana, S. Assabumrungrat, *Appl. Catal. A* 290 (2005) 200-211.
- [10] H. Wan, X. Li, S. Ji, B. Huang, K. Wang, C. Li, *J. Nat. Gas Chem.* 16 (2007) 139-147.
- [11] K.P. Brooks, J. Hu, H. Zhu, R.J. Kee, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 1161-1170.
- [12] S.I. Fujita, N. Takezawa, *Chem. Eng. J.* 68 (1997) 63-68.
- [13] R. Strobel, F. Krumeich, S.E. Pratsinis, A. Baiker, *J. Catal.* 243 (2006) 229-238.
- [14] P.B. Weisz, C.D. Prater, *Advances in Catalysis and Related Subjects*, vol.6, Academic Press, New York, 1954, p.143.
- [15] R. Maatman, S. Hiemstra, *J. Catal.* 62 (1980) 349-356.
- [16] V.R. Choudhary, K.C. Mondal, T.V. Choudhary, *Chem. Eng. J.* 121 (2006) 73-77.
- [17] J. Zhang, H. Wang, A.K. Dalai, *J. Catal.* 249 (2007) 300-310.
- [18] R.M. Navarro, M.C. Alvarez-Galvan, J.A. Villoria, I.D. Gonzalez-Jimenez, R. Rosa, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. B* 73 (2007) 247-258.
- [19] Y. Chen, K. Tomishige, K. Yokoyama, K. Fujimoto, *Appl. Catal. A* 165 (1997) 335-347.
- [20] M. Virginie, M. Araque, A.C. Roger, J.C. Vargas, A. Kiennemann, *Catal. Today* 138 (2008) 21-27.
- [21] M. Haneda, K. Shinoda, A. Nagane, O. Houshito, H. Takagi, Y. Nakahara, K. Hiroe, T. Fujitani, H. Hamada, *J. Catal.* 259 (2008) 223-231.
- [22] P.P. Silva, F.A. Silva, L.S. Portela, L.V. Mattos, F.B. Noronha, C.E. Hori, *Catal. Today* 107-108 (2005) 734-740.

- [23] M.H. Youn, J.G. Seo, K.M. Cho, S. Park, D.R. Park, J.C. Jung, I.K. Song, *Int. J. Hydr. Energy* 33 (2008) 5052-5059.
- [24] B. Koubaissy, A. Pietraszek, A.C. Roger, A. Kiennemann, *Catal. Today* 157 (2010) 436-439.
- [25] M. Nurunnabi, B. Li, K. Kunimori, K. Suzuki, K. Fujimoto, K. Tomishige, *Appl. Catal. A* 292 (2005) 272-280.
- [26] M. Nurunnabi, K. Fujimoto, K. Suzuki, B. Li, S. Kado, K. Kunimori, K. Tomishige, *Catal. Commun.* 7 (2006) 73-78.
- [27] C.E. Hori, H. Permana, K.Y.S. Ng, A. Brenner, *Appl. Catal. B* 16 (1998) 105-117.
- [28] I. Atribak, A. Bueno-Lopez, A. Garcia-Garcia, *J. Catal.* 259 (2008) 123-132.
- [29] S. Bernal, F.J. Botana, J.J. Calvino, M.A. Cauqui, G.A. Cifredo, A. Jobacho, J. Pintado, J.M. Rodriguez-Izquierdo, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 4118-4123.
- [30] S. Bernal, J.J. Calvino, G.A. Cifredo, J.M. Rodriguez-Izquierdo, V. Perrichon, A. Laachir, *J. Catal.* 137 (1992) 1-11.
- [31] S. Bernal, J.J. Calvino, M.A. Cauqui, J.M. Gatica, C. Larese, J.A. Perez Omil, J.M. Pintado, *Catal. Today* 50 (1999) 175-206.
- [32] J.M. Gatica, R.T. Baker, P. Fornasiero, S. Bernal, J. Kaspar, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 1191-1199.
- [33] J. Barrault, A. Alouche, V. Paul-Boncour, L. Hilaire, A. Percheron-Guegan, *Appl. Catal.* 46 (1989) 269-279.
- [34] A. Trovarelli, C. Mustazza, G. Dolcetti, J. Kaspar, M. Graziani, *Appl. Catal.* 65 (1990) 129-142.
- [35] O. Clause, L. Bonneviot, M. Che, H. Dexpert, *J. Catal.* 130 (1991) 21-28.
- [36] O. Clause, L. Bonneviot, M. Che, *J. Catal.* 138 (1992) 195-205.
- [37] J.C. Yang, Y.G. Shul, C. Louis, M. Che, *Catal. Today* 44 (1998) 315-325.
- [38] F.J. Perez-Alonso, M. Lopez Granados, M. Ojeda, P. Terreros, S. Rojas, T. Herranz, J.L.G. Fierro, M. Gracia, J.R. Gancedo, *Chem. Mater.* 17 (2005) 2329-2339.
- [38b] J.S. Girardon, A.S. Lermontov, L. Gengembre, P.A. Chernavskii, A. Griboval-Constant, A.Y. Khodakov, *J. Catal.* 230 (2005) 339-352.
- [39] J.N. Park, E.W. McFarland, *J. Catal.* 266 (2009) 92-97.
- [40] R. Spinicci, A. Tofanari, *Appl. Catal.* 41 (1988) 241-252.
- [41] M. Yamasaki, M. Komori, E. Akiyama, H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami, K. Hashimoto, *Mat. Sci. Eng. A* 267 (1999) 220-226.

- [42] M. Yamasaki, H. Habazaki, T. Yoshida, E. Akiyama, A. Kawashima, K. Asami, K. Hashimoto, K. Shimamura, *Appl. Catal. A* 163 (1997) 187-197.
- [43] J. Gao, L.S. Jia, W.P. Fang, Q.B. Li, H. Song, *J. Fuel Chem. Tech.* 37 (2009) 573-577.
- [44] M. Cai, J. Wen, W. Chu, X. Cheng, Z. Li, *J. Nat. Gas Chem.* 20 (2011) 318-324.
- [45] F.W. Chang, M.S. Kuo, M.T. Tsay, M.C. Hsieh, *Appl. Catal. A* 247 (2003) 309-320.
- [46] S. Sharma, Z. Hu, P. Zhang, E.W. McFarland, H. Metiu, *J. Catal.* 278 (2011) 297-309.
- [47] K.P. Brooks, J. Hu, H. Zhu, R.J. Kee, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 1161-1170.
- [48] F.B. Noronha, E.C. Fendley, R.R. Soares, W.E. Alvarez, D.E. Resasco, *Chem. Eng. J.* 82 (2001) 21-31.
- [49] S.M. de Lima, A.M. Silva, U.M. Graham, G. Jacobs, B.H. Davis, L.V. Mattos, F.B. Noronha, *Appl. Catal. A* 352 (2009) 95-113.
- [50] N.Laosiripojana, S. Assabumrungrat, *Appl. Catal. A* 290 (2005) 200-211.
- [51] J. Gao, J. Guo, D. Liang, Z. Hou, J. Fei, X. Zheng, *Int. J. Hydr. Energy* 33 (2008) 5493-5500.

CHAPITRE IV : TESTS CATALYTIQUES COMPLÉMENTAIRES ET APPROCHE MÉCANISTIQUE

Après avoir synthétisé et caractérisé différents catalyseurs de type Ni-CZ et les avoir testés dans la réaction de méthanation de CO₂ sous des conditions stœchiométriques (H₂/CO₂=4/1), nous nous sommes focalisés sur l'influence de divers paramètres réactionnels sur leurs performances catalytiques.

Dans la première section de ce chapitre, des tests complémentaires seront présentés, principalement sur le système 5Ni(60-40) qui s'est avéré être le plus performant parmi les catalyseurs contenant 5% de nickel en masse. Ils auront pour objectif d'évaluer le comportement des matériaux dans deux configurations spécifiques :

- La méthanation de CO₂ exploitant de l'hydrogène fourni par électrolyse, l'électricité nécessaire à la dissociation de l'eau provenant de sources énergétiques renouvelables (solaire, éolien, hydraulique) ou provenant de centrales nucléaires (énergie décarbonée). La production électrique issue des énergies renouvelables est discontinue, et le surplus électrique généré par la filière du nucléaire lors des creux de consommation est variable. De ce fait, les catalyseurs seront testés dans la réaction de méthanation de CO₂ sous divers rapports H₂/CO₂. De plus, dans le secteur industriel, les flux gazeux sont généralement disponibles sous quelques bar de pression. L'effet de la pression sur les performances catalytiques sera donc également analysé.

- La méthanation d'un mélange gazeux obtenu par vapogazéification de la biomasse, qui contient de nombreux produits dont CO, CO₂, H₂, H₂O et CH₄. De ce fait, l'effet de la présence de ces divers constituants dans le flux de réactifs sera examiné.

Dans la deuxième section de ce chapitre, plusieurs techniques seront employées dans le but d'apporter une contribution mécanistique à ce travail. Des analyses par spectroscopie

infrarouge *in situ* et *operando* seront effectuées pour étudier les espèces de surface formées lors de la réaction.

1. Tests catalytiques complémentaires

1.1. Effets de la pression et du rapport H_2/CO_2

1.1.1. Effet de la pression

Une étude thermodynamique a été menée et servira de base de comparaison aux résultats des tests catalytiques. Cette étude a été réalisée dans des conditions similaires à celle, sous pression atmosphérique, du chapitre III. Le modèle NRTL est utilisé dans le logiciel ProSim PlusTM, les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques et le même système est considéré.

Des simulations sous 5 et à 10 bar sont réalisées et les résultats de conversion de CO_2 et de sélectivité en CH_4 sont donnés dans la Figure D1 et comparés aux valeurs obtenues sous une pression de 1 bar. On observe que la mise sous pression améliore légèrement la sélectivité au dessus de 300 °C, la maintenant supérieure à 99,9%. Toutefois, cela augmente surtout la conversion qui passe de 89,8% (1 bar) à 94,5% (5 bar) puis à 95,9% (10 bar) à une température de 350 °C. Cela découle directement de la loi de Le Châtelier, qui énonce que lorsque l'on perturbe les conditions de température ou de pression d'un système réactif à l'équilibre, la réaction va spontanément être déplacée dans le sens qui tend à s'opposer à la perturbation imposée. Dans le cas étudié, la réaction va donc tendre vers le côté de l'équilibre dont la somme des coefficients stœchiométriques est la plus faible, i.e. vers les produits CH_4 et H_2O . Cependant, cet effet bénéfique n'est pas proportionnel à la pression exercée, puisque le passage de 5 à 10 bar n'entraîne qu'un faible gain supplémentaire de performance.

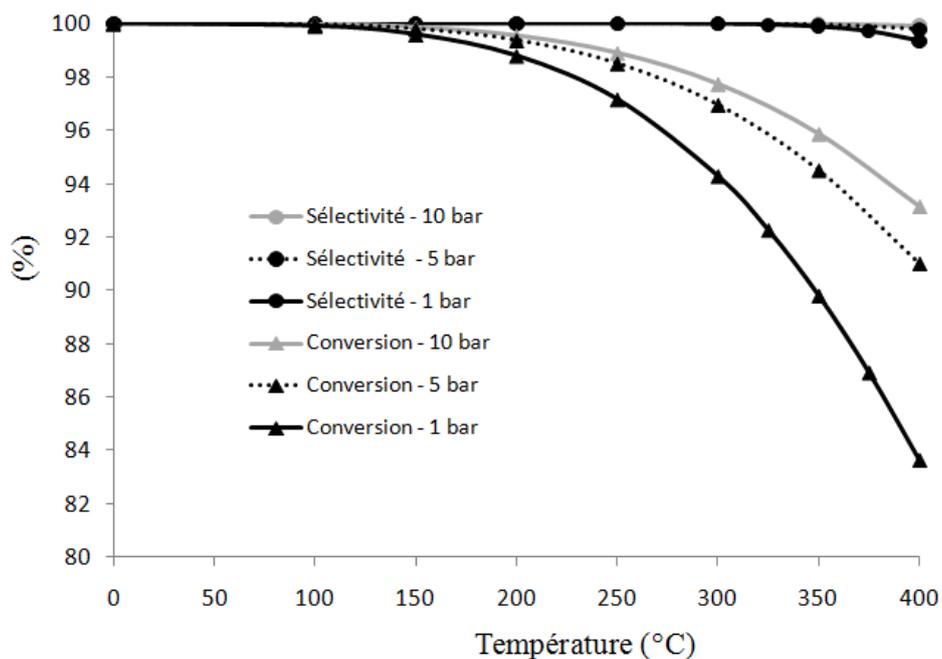


Figure D1 : Résultats des calculs thermodynamiques.

Les performances catalytiques du matériau 5Ni(60-40) ont ensuite été testées sous différentes pressions, variant de 1 à 7 bar. Les résultats sont présentés dans la Figure D2 et sont comparés aux valeurs données par les calculs thermodynamiques. Cette série de manipulations a été effectuée à une VVH de 55000 h^{-1} pour s'assurer de ne pas être limité par la barrière thermodynamique.

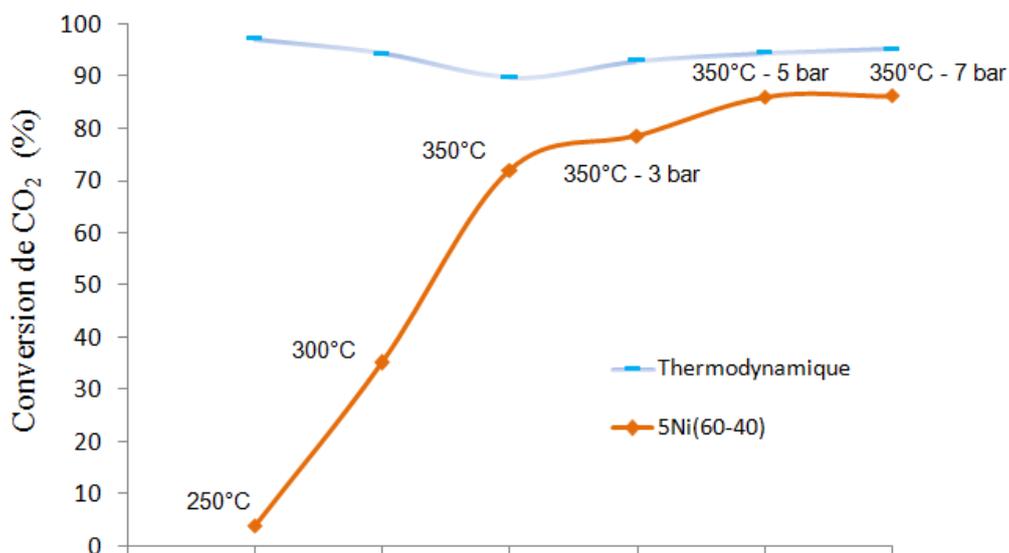


Figure D2 : Conversion de CO₂ en fonction de la température et de la pression sur 5Ni(60-40).

Comme pour l'ensemble des tests effectués sur des Ni-CZ, la conversion de CO₂ est faible à 250 °C (<4%) et augmente avec la température pour atteindre 72,0% à 350 °C. Lorsque la pression est augmentée à 3 puis à 5 bar, l'activité est progressivement et linéairement améliorée à 78,5 puis 86,0% (représentant à chaque fois un gain de 9% pour 2 bar supplémentaires). Ainsi, à cette température de 350 °C, la mise en place du système sous 5 bar de pression a permis une amélioration intéressante des performances catalytiques de l'ordre de 20%, alors que la limite thermodynamique s'élève de seulement 5%. A noter que le passage de 5 à 7 bar ne modifie guère la réactivité, avec une conversion de CO₂ qui stagne à 86,1%.

On peut donc conclure que placer le réacteur sous de faibles pressions est bénéfique à l'activité du catalyseur, et que l'utilisation de 5 bar semble être optimale.

La sélectivité en méthane est de 98,7% sous pression atmosphérique et n'est pas détériorée par la mise sous pression. Sa valeur augmente légèrement, jusqu'à 99,6% à 5 bar. CO et C₂H₆ sont les deux sous produits de la réaction. On peut noter que la pression favorise la formation de C₂H₆ aux dépens de CO, puisque le rapport C₂H₆/CO est de 0,1 à pression atmosphérique contre 0,4 à 3 bar et 0,7 à 5 ou 7 bar.

Il reste alors à évaluer la résistance à la désactivation des catalyseurs, à la pression optimisée de 5 bar. La Figure D3 montre les résultats obtenus pour 5 Ni(60-40) et 5Ni(20-80) lors de tests effectués en mode isotherme à 350 °C sous 5 bar de pression, dans les mêmes conditions que ceux réalisés à pression atmosphérique (chapitre III).

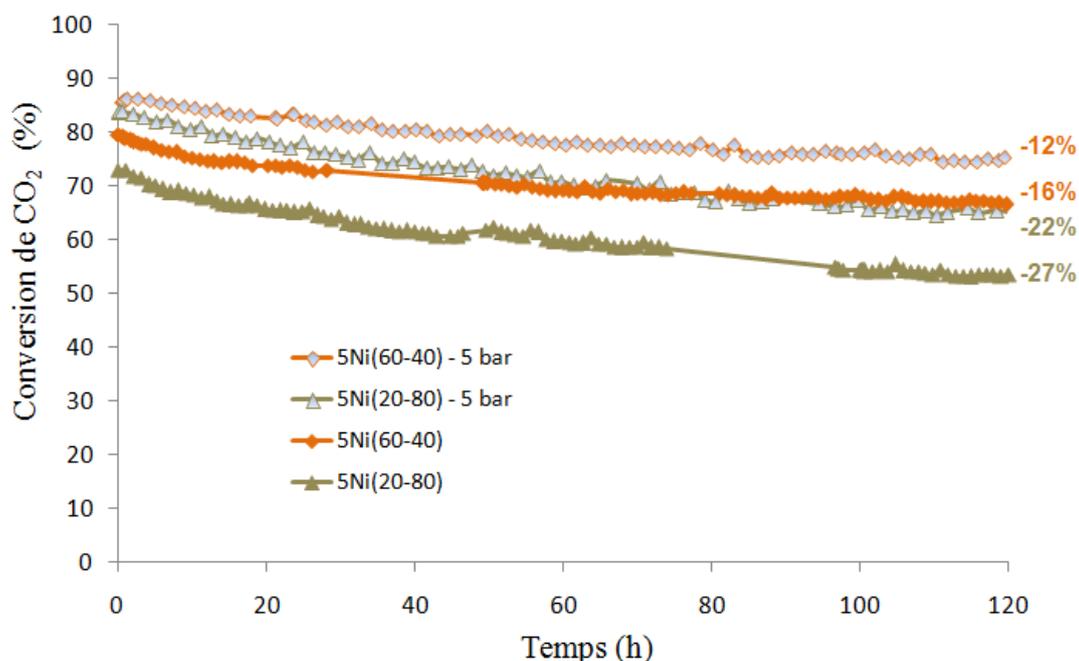


Figure D3 : Conversion de CO₂ en fonction du temps et de la pression sur 5Ni(60-40) et 5Ni(20-80) à 350 °C.

Pour 5Ni(60-40), on retrouve l'effet bénéfique de la mise sous pression, avec une conversion de CO₂ initiale de 85,6% à 5 bar. Le catalyseur subit alors une faible et lente désactivation, avec une conversion résiduelle de 75,4% après 120 h sous flux, ce qui représente une perte relative d'activité de 12% (contre 16% à pression atmosphérique). Le matériau, plus actif que sous pression atmosphérique, est également plus stable. Cela confirme la tendance générale observée : la résistance à la désactivation et la sélectivité sont d'autant plus importantes que la conversion est élevée. La production de CO a été proposée comme explication à ce phénomène (section 4.4. chapitre III), ce dernier pouvant empoisonner le catalyseur.

Pour 5Ni(20-80), dont les conversions sont plus éloignées de la barrière thermodynamique, les mêmes effets sont observés lorsque le système est placé sous 5 bar de pression. La conversion initiale de CO₂ passe de 71,0 à 83,7% pour s'établir à 65,2% après 120 h sous flux, contre 50,9% à pression atmosphérique, représentant des pertes relatives de performance de 27% à 1 bar et de 22% à 5 bar.

1.1.2. Effet du rapport H_2/CO_2

La réaction de méthanation de CO_2 a été testée sur le système 5Ni(60-40) en faisant varier le rapport H_2/CO_2 de 4 à 2. Les performances du matériau ont donc été évaluées dans des conditions de sous-stœchiométrie en hydrogène, dans le but de simuler une production discontinue de ce réactif à partir des énergies renouvelables ou de la filière nucléaire et d'étudier le comportement du catalyseur en fonction de ces variations.

Au cours de ces essais, la VVH est maintenue à 43000 h^{-1} et le flux d'azote à $10\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, comme pour les tests précédents. Les flux respectifs de CO_2 et de H_2 ont été modulés pour que leur rapport soit égal à 4 (noté R1-4), 3 (R1-3) et 2 (R1-2), et que leur somme soit égale à $45\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. L'hydrogène étant le réactif limitant, la conversion de H_2 sera utilisée pour étudier l'activité catalytique des matériaux.

La Figure D4 représente la conversion de H_2 en fonction de la température, de 150 à 400 °C, sous ces différentes conditions réactionnelles. Les trois courbes restent relativement proches les unes des autres, notamment celles associées à R1-4 et R1-3. A 350 °C, pour des rapports de 4, 3 et 2, la conversion de H_2 est d'environ 78, 73 et 69% respectivement, contre des valeurs de 90, 92 et 93% obtenues par les simulations thermodynamiques. Ainsi, la baisse d'activité constatée lorsque le rapport H_2/CO_2 diminue est due à un effet catalytique et non à un effet thermodynamique.

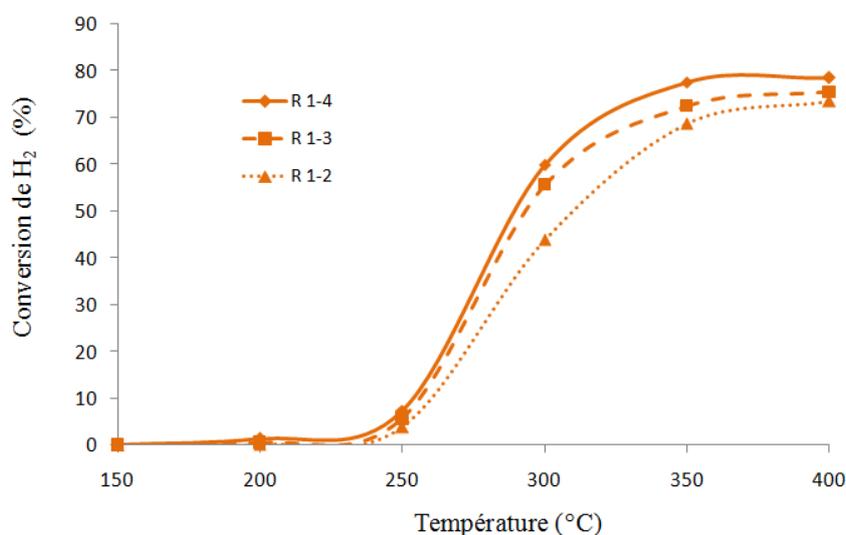


Figure D4 : Conversion de CO_2 en fonction du rapport H_2/CO_2 et de la température sur 5Ni(60-40).

D'après l'étude thermodynamique, la sélectivité en CH_4 baisse avec une hausse de la température, mais aussi avec une diminution du rapport H_2/CO_2 . A 400 °C, cette sélectivité

est de 99,4% pour R1-4, 98,6% pour R1-3 et 97,2% pour R1-2, CO étant le seul sous-produit formé.

La Figure D5 présente la sélectivité en CH_4 pour les différents rapports H_2/CO_2 en fonction de la température. Pour R1-3, la sélectivité en CH_4 est proche de celle affichée pour R1-4, inférieure à cette dernière de 0,2 à 1,1%. Dans toute la gamme de températures, CO est le sous-produit majoritaire, accompagné de traces de C_2H_6 . Ainsi, sous les conditions R1-3, le système catalytique adopte un comportement similaire à celui observé dans les conditions stœchiométriques. La réaction de méthanation reste largement favorisée malgré une légère augmentation du RWGS, alors que la production d'autres hydrocarbures est négligeable. Comme cela a constamment été observé dans le chapitre III, la sélectivité augmente de paire avec la conversion.

Pour R1-2, la courbe de sélectivité en CH_4 possède une allure très particulière. Lors des tests catalytiques, on a toujours observé une augmentation de la conversion et de la sélectivité avec la température. Au contraire, pour R1-2, la courbe de sélectivité atteint un maximum de 96,6% à 300 °C et diminue alors avec une hausse supplémentaire de la température pour atteindre 93,7% à 400 °C, malgré une conversion croissante de 150 à 400 °C. La formation d'autres hydrocarbures demeure négligeable et la production de CO augmente, via la réaction de RWGS.

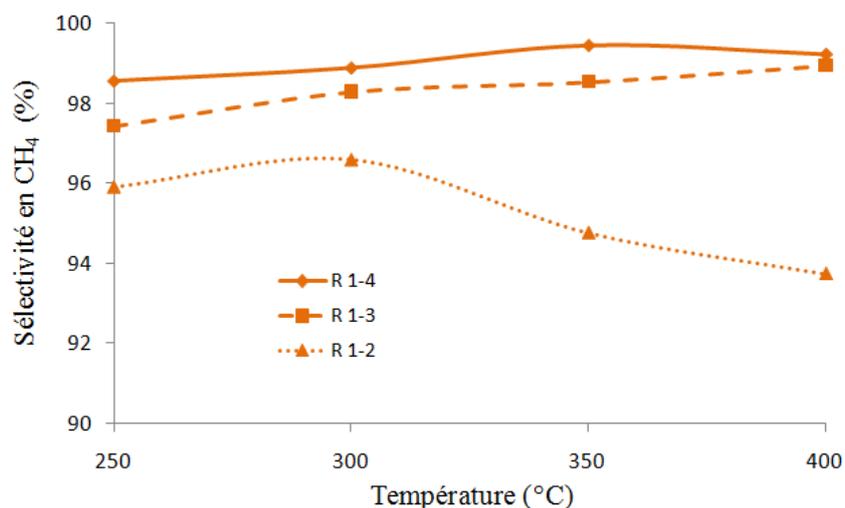


Figure D5 : Sélectivité en CH_4 en fonction du rapport H_2/CO_2 et de la température sur 5Ni(60-40).

Des tests de longue durée ont été effectués sous ces différentes conditions réactionnelles afin d'évaluer la résistance à la désactivation de 5Ni(60-40) lorsque H_2 est introduit en sous-stœchiométrie.

La Figure D6 affiche l'activité catalytique obtenue lors de tests isothermes à 350 °C, exprimée par la conversion de H₂ en fonction du temps. Les résultats sont récapitulés dans le Tableau D1. Les conversions initiales sont de 76,1% pour R1-4, 73,1% pour R1-3 et 68,7% pour R1-2, et sont cohérentes avec les valeurs issues des tests de courte durée, présentées précédemment.

Les trois courbes associées à R1-4, R1-3 et R1-2 (Figure D6) montrent que la stabilité du matériau 5Ni(60-40) dépend fortement du rapport H₂/CO₂. En effet, pour des rapports de 4, 3 et 2, la conversion après 67 h est de 66,6%, 53,2% et 39,3% respectivement, ce qui correspond à des pertes relatives d'activité de 11, 27 et 42%. Ainsi, lorsque la proportion de H₂ dans le flux de réactifs est variée, le catalyseur le plus actif reste le plus stable, comme cela a été observé pour l'ensemble des systèmes évalués avec un rapport H₂/CO₂ stœchiométrique.

Concernant la sélectivité en CH₄, on constate que celle-ci diminue avec une baisse du rapport H₂/CO₂, comme observé précédemment. De plus, la sélectivité initiale sous R1-2 à 350 °C, qui semblait surprenante dans la Figure D5, paraît normale. En effet, elle est inférieure à la sélectivité finale affichée sous R1-3, en accord avec leur conversion de CO₂ respective.

En plus de ces trois expériences, un quatrième test catalytique a été réalisé dans le but d'étudier le comportement du système 5Ni(60-40) face à des fluctuations dans la composition du mélange réactionnel. Ainsi, ce test a été démarré dans des conditions stœchiométriques avec un rapport H₂/CO₂ de 4 (phase 1), puis placé en sous-stœchiométrie sévère de H₂ avec un rapport H₂/CO₂ de 2 (phase 2), avant d'être ramené dans les conditions stœchiométriques (phase 3). Dans ce cas, après une chute de la conversion lors du passage de R1-4 à R1-2 effectué après 18 h de réactivité, un regain d'activité d'une ampleur similaire est observé lors du rebasculé à R1-4, effectué après 25 h supplémentaires. Il faut alors 5 h pour que la conversion de H₂ se stabilise autour de 63% et se maintienne au dessus de 62% pendant 24 h additionnelles. Après 73 h sous flux, cette valeur est proche de celle atteinte lors du test classique effectué sur 5Ni(60-40) dans la section 2.2.2. du chapitre III (66%). De plus, cet écart peut être relativisé en comparant les deux courbes de désactivation dans leur phase initiale, puisque celle associée au test classique semble plus stable après 18 h.

Pour ce test, la sélectivité en méthane varie de 99,2 à 98,4% au cours de la phase 1, de 95,1 à 94,4% pendant la phase 2 et de 97,8 à 97,5% lors de la dernière phase. La sélectivité évolue donc selon les mêmes tendances générales que la conversion de H₂ en fonction des fluctuations du rapport H₂/CO₂. Le retour aux conditions stœchiométriques entraîne un regain

de sélectivité envers le CH_4 , drainé par la hausse de l'activité. Après 73 h, cette sélectivité est proche de celle donnée par le test classique (98,3%). Cette différence peut s'expliquer par l'écart de conversion observé.

On peut donc conclure que les variations du rapport H_2/CO_2 opérées dans la composition du flux à l'entrée du réacteur de méthanation n'engendrent aucune modification irréversible des performances catalytiques du système 5Ni(60-40), que ce soit en termes d'activité, de sélectivité ou même de stabilité.

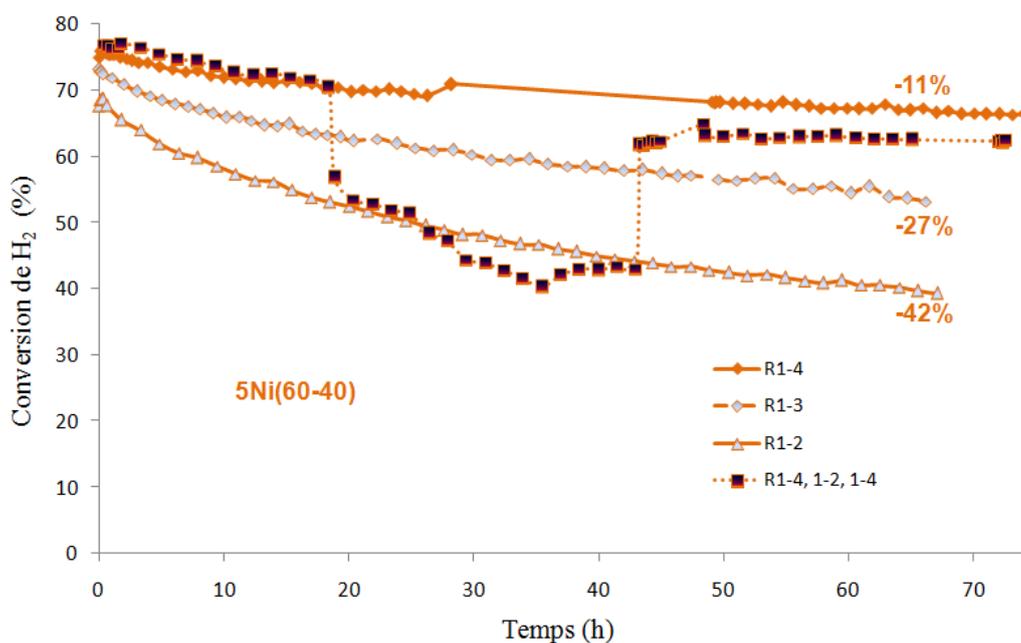


Figure D6 : Conversion de H_2 en fonction du rapport H_2/CO_2 au cours de 66 h.

CO_2/H_2	Temps (h)	X (%)		S (%)			Y (%)
		CO_2	H_2	CH_4	CO	C_2H_6	CH_4
R 1-4	initial	79,7	76,1	99,3	0,6	0,1	79,1
	50	70,6	68,2	98,6	1,2	0,2	69,6
	67	68,5	66,6	98,4	1,4	0,2	66,0
R 1-3	initial	64,8	73,1	98,5	1,4	0,1	62,1
	50	51,4	56,6	96,0	3,7	0,3	48,1
	67	48,5	53,2	95,4	4,3	0,3	45,0
R 1-2	initial	36,0	68,7	95,2	4,7	0,1	33,3
	50	23,4	42,5	91,3	8,4	0,3	20,8
	67	21,8	39,3	90,8	8,8	0,4	19,3

Tableau D1 : Récapitulatif des résultats obtenus sur 5Ni(60-40) sous des rapports H_2/CO_2 variant de 4 à 2.

1.2. Effets de la présence de CO, CH₄ et H₂O dans le flux de réactifs

1.2.1. Effet du monoxyde de carbone

Dans cette section, une première série d'expériences sera effectuée pour évaluer les performances des catalyseurs dans la réaction de méthanation du monoxyde de carbone. D'autres séries d'analyses seront réalisées en utilisant diverses concentrations de CO₂, de CO et de H₂ dans le flux de réactifs entrant dans le réacteur. Le but est d'examiner la capacité des systèmes étudiés à transformer des mélanges gazeux, typiquement récupérés en sortie de réacteur de vapogazéification de la biomasse, en méthane.

Préalablement aux tests de méthanation de CO, une étude thermodynamique a été menée et servira de base de comparaison. Cette étude a été réalisée dans une gamme de température allant de 150 à 400 °C sous pression atmosphérique. Le modèle NRTL a été utilisé dans le logiciel ProSim PlusTM, les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques (H₂/CO/N₂=33/11/10) et le système étudié est le même que précédemment.

La Figure D7 récapitule les résultats obtenus et exprime la conversion de monoxyde de carbone, la sélectivité en méthane et le rendement en méthane (en %) en fonction de la température. Thermodynamiquement, on constate que la conversion est proche de 100% alors que la sélectivité diminue avec une hausse de la température, passant de 99,7 à 89,4% entre 150 et 400 °C. Puisque la conversion reste constante, cela implique qu'une autre réaction est favorisée aux basses températures. La Figure D8 représente la composition gazeuse à l'équilibre en fonction de la température. Les résultats montrent que CO₂ est le sous-produit formé lorsque la sélectivité baisse, par la réaction de WGS. En effet, cette dernière est favorisée par rapport au RWGS à basse température.

Comme pour la réaction de méthanation de CO₂, l'eau formée sera piégée sous forme liquide en sortie de réacteur et n'entrera pas en compte dans les résultats catalytiques à venir. C'est pourquoi elle ne figure pas dans le graphique. A titre informatif, on obtient une teneur en eau de 28% molaire à 350 °C, contre 41% pour la méthanation de CO₂. La concentration des autres produits formés est inférieure à 0,01% molaire. Dans la gamme de conditions étudiées, l'étude dévoile donc que les réactions de formation d'alcanes/alcènes sont négligeables et que la réaction de WGS s'opère faiblement et préférentiellement aux basses températures.

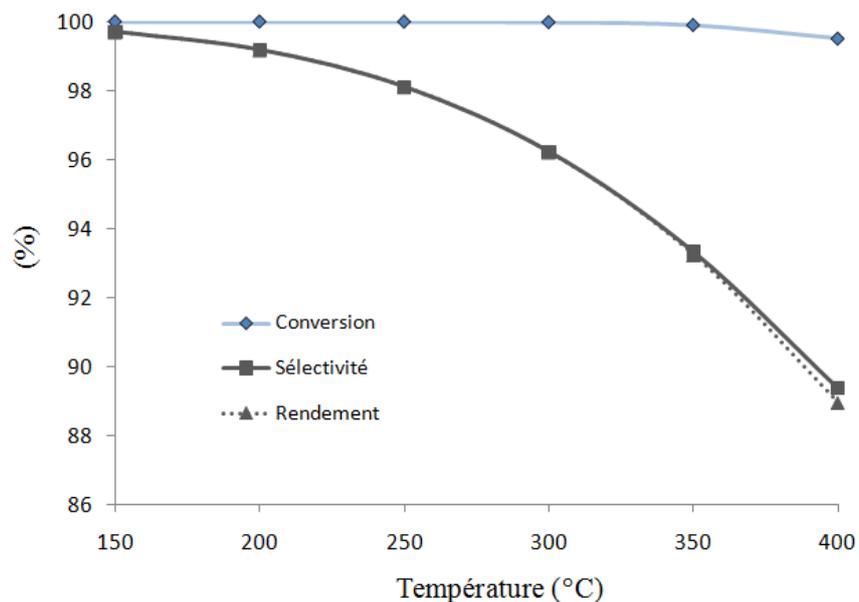


Figure D7 : Résultats des calculs thermodynamiques.

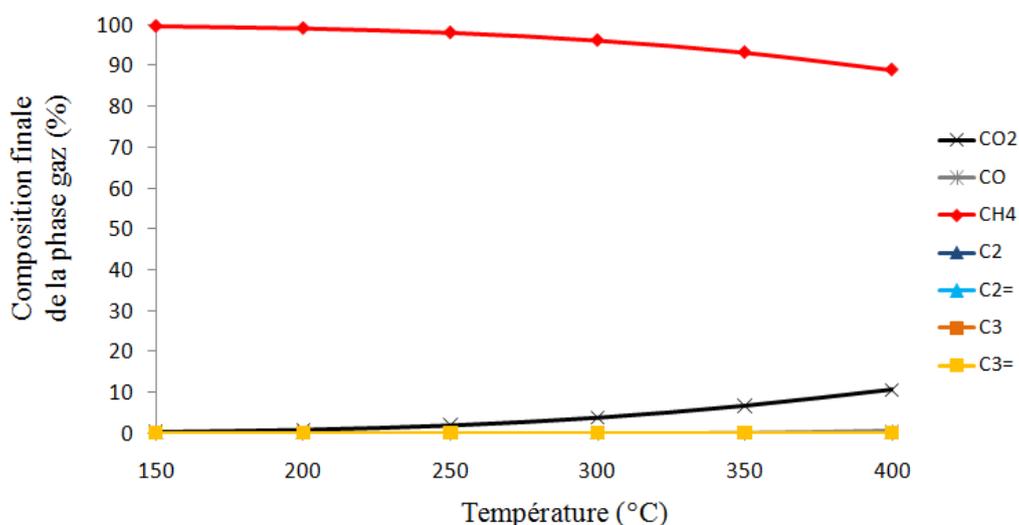


Figure D8 : Composition de la phase gaz à l'équilibre en fonction de la température.

Un premier test a été effectué avec le catalyseur 5Ni(60-40) sous les conditions réactionnelles suivantes : un rapport H₂/CO/N₂ identique à celui utilisé pour l'étude thermodynamique (33/11/10) pour un flux total de 54 mL.min⁻¹. Le solide a été préalablement réduit pendant 6 h à 400 °C, avec une rampe de 2 °C.min⁻¹. La masse de catalyseur utilisée est de 150 mg et la température est variée de 150 à 400 °C. Les résultats sont présentés dans la Figure D9. Quatre analyses, espacées de 6 min, sont effectuées à chaque palier de température.

Le système 5Ni(60-40) est inactif à 150 °C et une très faible conversion de CO est perceptible à 200 °C (<0,1%). A 250 °C, l'activité est stable avec une conversion proche de 4%. Par contre, à partir de 300 °C, le catalyseur se désactive très rapidement, accusant une perte d'activité entre chaque analyse. La conversion de CO passe alors de 15,5 à 11,6% en 18 min. La désactivation est telle que le matériau est complètement inactif lors du point retour à 300 °C. De ce fait, l'activité catalytique à 350 et 400 °C est probablement sous-estimée.

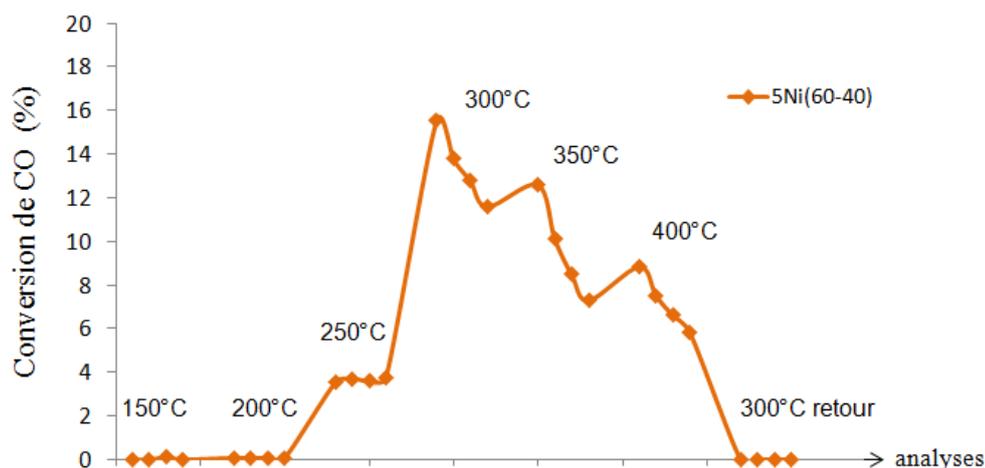


Figure D9 : Conversion de CO en fonction de la température sur 5Ni(60-40).

La Figure D10 présente la sélectivité du système pour les hydrocarbures du C₁ au C₄ ainsi que pour CO₂, probablement produit par simple oxydation de CO et réduction du catalyseur. En effet, Sharma et al. [1] ont observé cette réaction à partir de 75 °C sur un système 5Ru-CeO₂. Globalement, la sélectivité en CH₄ augmente avec la température mais reste très faible comparée à celle obtenue par méthanation de CO₂. Ainsi, elle est de 14,1% à 250 °C et atteint 70,5% à 400 °C. La sélectivité en CO₂ s'accroît avec la température jusqu'à atteindre 19,6% à 350 °C puis stagne. La sélectivité pour les autres hydrocarbures (C₂-C₄) est, au contraire, favorisée à basse température, baissant de 83,1 à 11,7% entre 250 et 400 °C.

Ces résultats, en termes d'activité et de sélectivité, sont en accord avec des travaux antérieurs. En effet, de nombreux auteurs ont constaté une forte inhibition de la réaction de méthanation sur divers systèmes catalytiques à base de nickel, provoquée par CO [2-4]. En passant d'un flux CO/H₂ de 90/10 (état stationnaire) à H₂ pur, Fujita et al. [2] ont observé une nette augmentation de la production de CH₄ dans un premier temps (10 fois supérieure à celle de l'état stationnaire), avant que celle-ci ne baisse progressivement. De plus, une production d'hydrocarbures plus longs lors de la méthanation de CO a également été constatée [2,5]. Cette sélectivité particulière, observée sur des systèmes à base de rhodium [6] et de nickel [2],

a été attribuée à la concentration des espèces carbonées et CO adsorbées à la surface du catalyseur. En effet, sous un flux CO_2/H_2 , la quantité adsorbée de ces espèces est faible puisque leur production dépend de l'étape d'activation de CO_2 . Elles peuvent donc réagir rapidement avec l'hydrogène en excès pour former du méthane. Par contre, sous un flux CO/H_2 , leur concentration à la surface du catalyseur est plus forte. D'importantes quantités de CO, adsorbées de manière linéaire, sont notamment observées. En se basant sur des expériences en DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier-Transform Spectroscopy), il a été suggéré que ces molécules inhibent considérablement une étape permettant l'hydrogénation d'espèces carbonées en CH_4 [2]. En effet, CO s'adsorbe fortement sur les sites métalliques [6], jouant le rôle de poison en limitant l'adsorption et la dissociation de H_2 sur ces sites. Ainsi, la durée de vie des espèces de type CH_x augmenterait et celles-ci s'accumuleraient à la surface du matériau. Ces conditions sont favorables à la polymérisation de ces espèces, qui est considérée comme responsable de la formation d'hydrocarbures plus lourds que le méthane [7,8].

Pour la méthanation de CO, le système 5Ni(60-40) se révèle peu actif, peu sélectif et fortement instable.

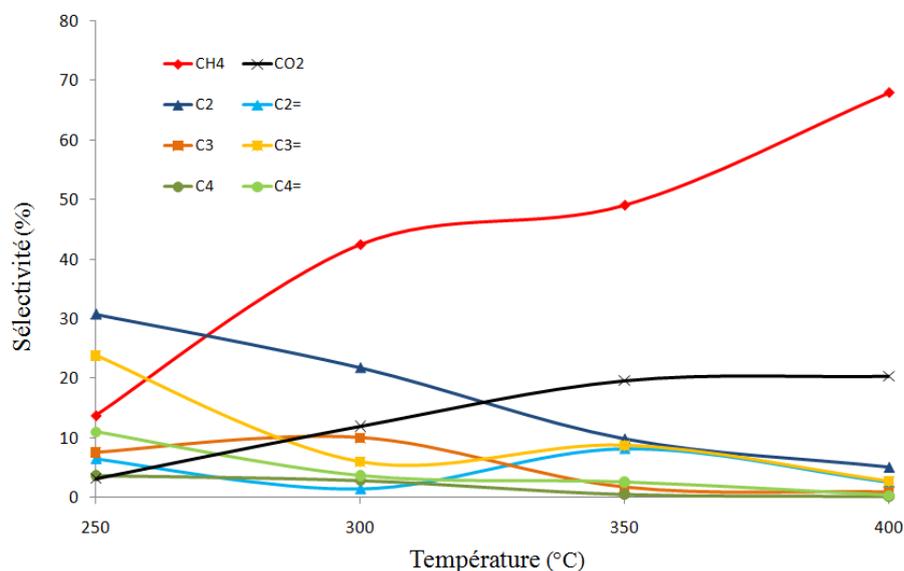


Figure D10 : Sélectivité en divers hydrocarbures (de C_1 à C_4) et en CO_2 en fonction de la température sur 5Ni(60-40).

Deux catalyseurs ont ensuite été testés sous un mélange réactionnel composé de 52% de H_2 , 31% de CO et 17% de CO_2 , pour simuler un flux sortant d'une unité de vapogazéification de la biomasse. Nous nous sommes inspirés des résultats obtenus par Rapagna et al. [9] lors de la gazéification d'écorces d'amandes. Ce flux est de $44 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

auxquels sont ajoutés $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 . En plus du catalyseur $5\text{Ni}(60-40)$, le système $5\text{Ni}-0,5\text{Rh}(80-20)$ a été étudié afin d'évaluer l'effet apporté par la présence d'un métal noble. L'hydrogène est le réactif limitant, la conversion de H_2 sera donc utilisée pour exprimer l'activité catalytique des matériaux.

Dans ces conditions, l'étude thermodynamique indique que la conversion de H_2 est supérieure à 99% jusqu'à $250 \text{ }^\circ\text{C}$, puis qu'elle diminue lorsque la température est augmentée, pour atteindre 92% à $400 \text{ }^\circ\text{C}$. CO et CO_2 étant tous les deux des réactifs et des produits, il est compliqué d'entreprendre un calcul de sélectivité. Cependant, si on ne considère que les hydrocarbures, CH_4 est le seul produit formé.

La conversion de H_2 pour les deux catalyseurs étudiés est exprimée en fonction de la température dans la Figure D11. Il apparaît clairement que la désactivation est importante pour les deux systèmes, à partir de $300 \text{ }^\circ\text{C}$, comme c'était le cas pour la méthanation de CO dans des conditions stœchiométriques. La conversion à 350 et $400 \text{ }^\circ\text{C}$ est donc sous-estimée comme précédemment. Pour le catalyseur $5\text{Ni}(60-40)$, la conversion maximale de H_2 est de 16% à $300 \text{ }^\circ\text{C}$, alors que pour $5\text{Ni}-0,5\text{Rh}(80-20)$, la température optimale semble être de $350 \text{ }^\circ\text{C}$, avec une conversion sous-estimée de 13%. Dans tous les cas, l'activité catalytique est très largement inférieure à celle calculée d'après l'étude thermodynamique.

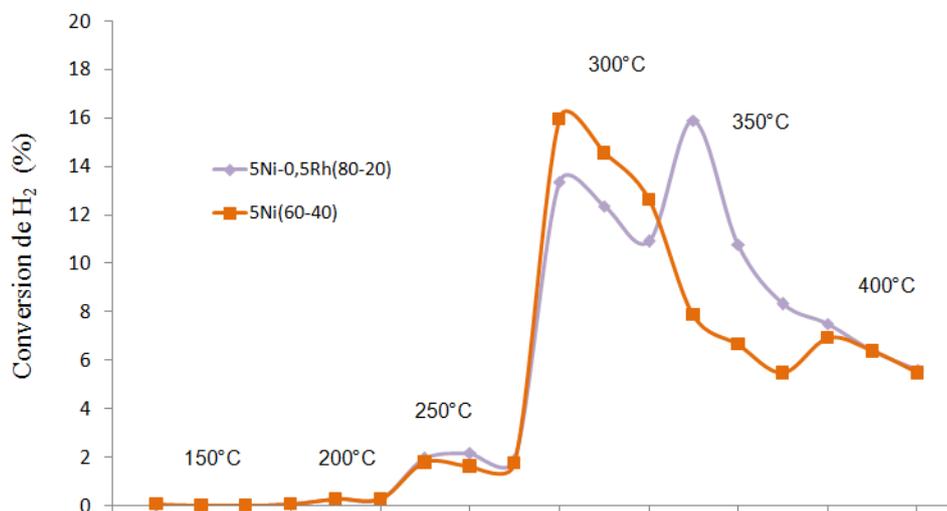


Figure D11 : Conversion de H_2 en fonction de la température sur $5\text{Ni}(60-40)$ et $5\text{Ni}-0,5\text{Rh}(80-20)$.

La Figure D12 présente la sélectivité du système pour les hydrocarbures du C_1 au C_4 , et ne tient compte ni de CO ni de CO_2 . Globalement, la sélectivité en CH_4 est très faible. La production d'hydrocarbures à chaînes plus longues est majoritaire (autour de 60%) jusqu'à

350 °C avant de baisser à 17% à 400 °C. Rappelons que pour la méthanation de CO, cette valeur est de 48 et 19% respectivement, pour ces deux températures.

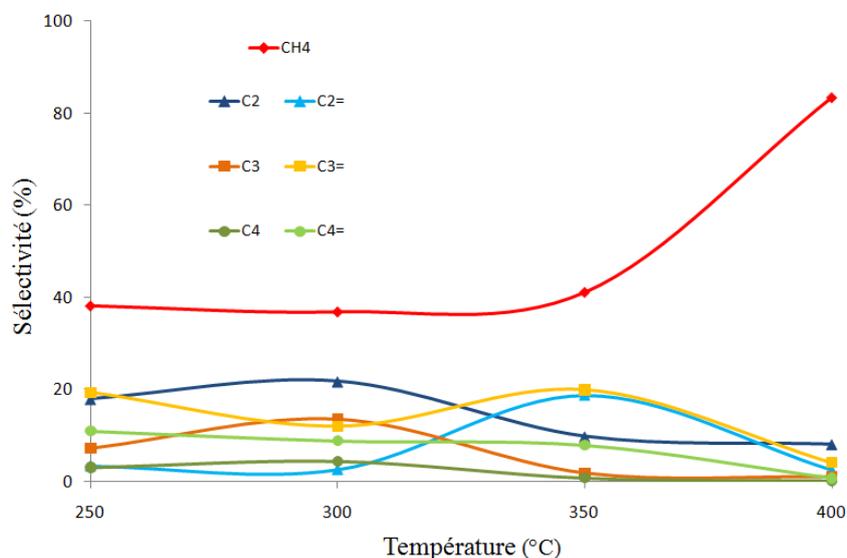


Figure D12 : Sélectivité en divers hydrocarbures (de C₁ à C₄) en fonction de la température sur 5Ni(60-40).

L'utilisation d'une alimentation composée d'un mélange CO/CO₂/H₂ représentatif d'un flux sortant d'une unité de gazéification de la biomasse, pour la réaction de méthanation, engendre donc une sévère perte de stabilité des matériaux et entraîne de faibles conversion de H₂ et sélectivité en CH₄. La présence de métal noble ne semble apporter aucune amélioration quant à ces trois paramètres. Dans la section 1.1.2., il a été démontré que le rapport H₂/CO₂ a un impact sur les performances catalytiques, mais que ce dernier reste modéré. De plus, ces résultats (Figure D11 et D12) sont en parfait accord avec ceux obtenus pour la méthanation de CO (Figure D9 et D10). Ainsi, malgré une forte sous-stœchiométrie en H₂ (rapport H₂/CO_x proche de 1), les faibles performances observées sont principalement attribuées à la présence de CO. Dans la littérature, il est reporté que CO inhibe la méthanation de CO₂, ce qui permet d'ailleurs la réaction de méthanation sélective de CO dans des flux gazeux riches en CO₂ [10-14]. Dans le cadre de cette réaction, des systèmes notamment à base de métaux nobles, mais aussi de nickel, sont employés comme catalyseurs. Il est communément admis dans ces travaux que ces deux molécules s'adsorbent et s'activent sur les sites métalliques. Le monoxyde de carbone, dont l'énergie d'adsorption est supérieure à celle du dioxyde de carbone, s'adsorbe préférentiellement, bloquant ainsi les sites d'activation de CO₂. Or, dans nos systèmes, on suppose que CO₂ s'adsorbe sur l'oxyde mixte CZ. Cette hypothèse sera évaluée ultérieurement dans la section 2.2. par des analyses de TPD-CO₂. Cependant,

l'explication apportée pour les résultats en méthanation de CO, en termes de conversion et de sélectivité, reste valable. A savoir, une adsorption compétitive de CO et de H₂ sur les sites métalliques du catalyseur.

La Figure D13 présente la conversion de H₂ sous un flux H₂/CO₂ stœchiométrique puis sous le flux représentatif de post-gazéification (ex-biomasse), en fonction du temps, sur le catalyseur 5Ni(60-40). On peut constater que l'inhibition provoquée par l'ajout de CO lors du changement de flux est immédiate, la conversion chutant drastiquement de 73 à 10% en seulement 12 min.

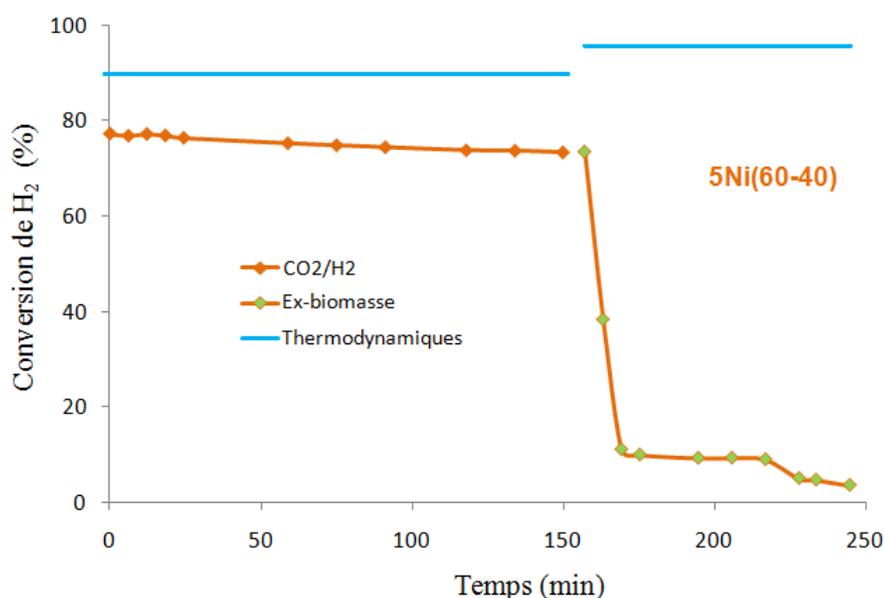


Figure D13 : Conversion de H₂ en fonction du temps sur 5Ni(60-40) sous un flux CO₂/H₂ stœchiométrique puis sous le flux CO/CO₂/H₂ type ex-biomasse étudié, à 350 °C.

Afin de définir, avec plus de précision, l'effet de la présence de CO dans le flux de réactifs, une dernière série de mesures est effectuée en introduisant des quantités plus faibles de CO dans un mélange stœchiométrique H₂/CO₂ à 350 °C. Le flux total est maintenu à 55 mL.min⁻¹, d'une composition H₂/CO₂/CO/N₂ de 36/9/x/10-x, x variant de 0 à 3 mL.min⁻¹ (noté CO-0, CO-1, CO-2 et CO-3). D'après les simulations thermodynamiques, l'addition de CO améliore légèrement la conversion de H₂ qui passe de 90 à 92%. L'activité des catalyseurs 5Ni(80-20) et 5Ni-0,5Rh(80-20) est évaluée.

Les résultats obtenus pour 5Ni(80-20) sont présentés dans la Figure D14. Sous le flux CO-1, la conversion initiale de H₂ est de 66%, proche des 69% atteints sous CO-0. Par contre, le catalyseur se désactive plus rapidement, affichant une conversion de 49% après 17 h sous flux, contre 62% sous CO-0. Sous le flux CO-3, la conversion de H₂ est de 44% et chute en-

dessous de 2% en seulement 22 h. Ainsi, la présence de CO perturbe clairement l'activité et la stabilité du matériau. Cependant, l'effet semble différent en fonction de la concentration introduite de CO, et sera étudié plus en détails dans le paragraphe suivant.

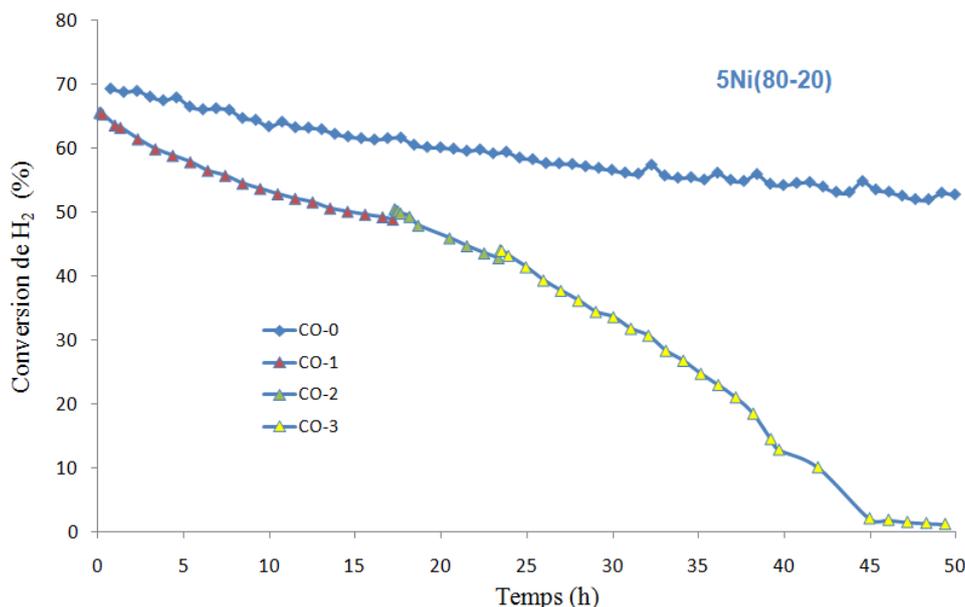


Figure D14 : Conversion de H₂ en fonction du temps sur 5Ni(80-20) dans la réaction classique de méthanation de CO₂, ainsi qu'en présence de monoxyde de carbone : 1, 2 et 3 mL.min⁻¹, à 350 °C.

Pour les quatre conditions réactionnelles étudiées, les courbes de désactivation relative sont présentées dans la Figure D15. Il apparaît clairement que la vitesse de désactivation est directement proportionnelle à la concentration de CO dans le flux de réactifs. De plus, on constate que sous CO-1, la courbe de désactivation se stabilise progressivement jusqu'à se retrouver presque parallèle à celle de CO-0. Au contraire, celle de CO-3 est linéaire jusqu'à atteindre une désactivation presque totale. Il est difficile de parler de la désactivation sous le flux CO-2, faute de points expérimentaux. Cependant, on peut remarquer que le matériau semble afficher un comportement intermédiaire sous CO-2 par rapport à CO-1 et CO-3. A titre informatif, les courbes de désactivation ont été approximées à des droites (coefficient de détermination $R^2 > 0,97$) dont la pente est de 0,7 pour CO-0 ; 1,5 pour CO-1 ; 2,6 pour CO-2 et 4,1 pour CO-3.

Concernant la sélectivité, le calcul ne tient compte, comme précédemment, ni de CO ni de CO₂ et ne concerne que les différents hydrocarbures (C₁-C₄). Sous les flux CO-1 et CO-2, CH₄ est produit avec une sélectivité de plus de 99,3%, C₂H₆ étant le seul autre hydrocarbure formé. Sous CO-3, la sélectivité en CH₄ diminue progressivement pour s'établir

autour de 80% lorsque la conversion de H₂ est réduite à 2%. Des hydrocarbures du C₂ au C₄, saturés et insaturés, sont produits, notamment C₂H₆ (9%) et C₂H₄ (4%).

Ainsi, sous CO-1 et CO-2, les résultats en termes de conversion et de sélectivité, se rapprochent de ceux obtenus pour la réaction de méthanation de CO₂. Néanmoins, le catalyseur se désactive plus rapidement dû à la présence de CO. Par contre, sous CO-3, les performances catalytiques du matériau sont similaires à celles observées sous des concentrations en CO plus importantes. La méthanation de CO₂ semble alors inhibée par la présence de CO.

Il est intéressant de noter que dans la littérature, de très faibles quantités de CO suffisent à inhiber la méthanation de CO₂ [12,15], et que celle-ci n'est mesurable que lorsque CO est fortement converti [13,16]. Ainsi, Herwijnen et al. [15] ont mené une étude cinétique sur des systèmes Ni-Al₂O₃ à 200 °C et ont démontré qu'une concentration de CO de 200 ppm inhibe complètement la méthanation de CO₂. Eckel et al. [12] ont effectué des mesures cinétiques et par DRIFTS sur des catalyseurs Ru-Al₂O₃ à 190 °C et observent une sélectivité pour la méthanation de CO de 80% lorsque la concentration du monoxyde de carbone dans le flux de gaz est de 1000 ppm.

En revanche, on constate que la réaction de méthanation de CO₂ est largement majoritaire sur des systèmes Ni-CZ à 350 °C, en présence de 18200 ppm de CO (sous le flux CO-1). Il est possible que les catalyseurs à base de métaux nobles soient plus sensibles à CO que ceux à base de métaux de transition. Cependant, le nickel est également utilisé pour catalyser la méthanation sélective de CO dans des flux concentrés en CO₂. La température de réaction peut également expliquer cette différence importante, puisque CO est davantage désorbé à plus haute température, limitant ainsi son effet de poison.

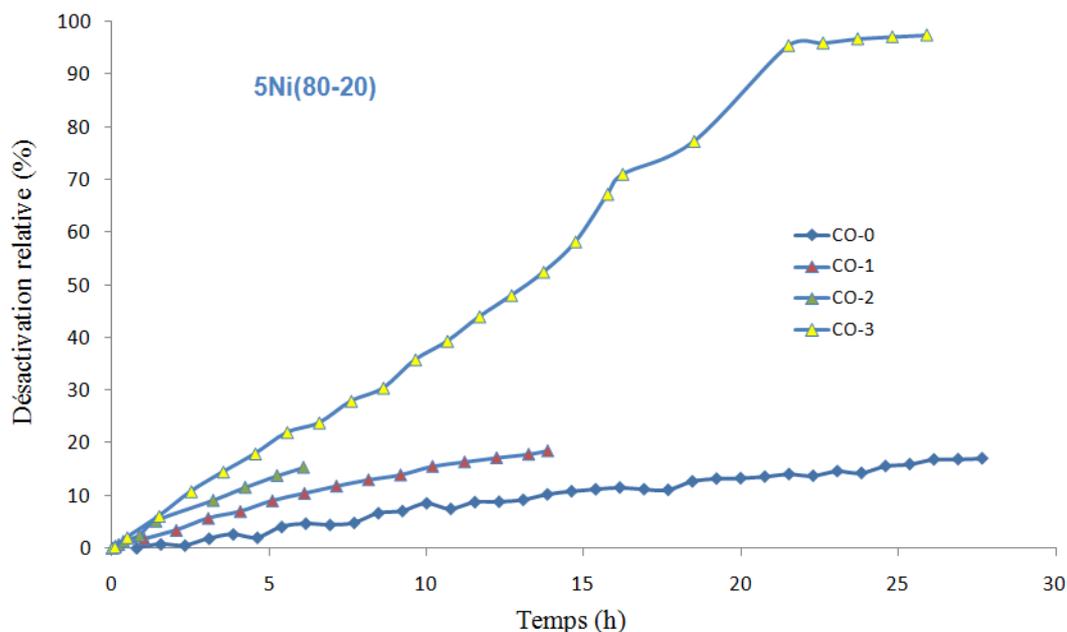


Figure D15 : Désactivation relative de 5Ni(80-20) en fonction du temps dans la réaction classique de méthanation de CO₂, ainsi qu'en présence de monoxyde de carbone : 1, 2 et 3 mL.min⁻¹.

Les résultats obtenus pour 5Ni-0,5Rh(80-20) sont présentés dans la Figure D16. Les observations générales émises pour 5Ni(80-20) sont valables pour 5Ni-0,5Rh(80-20). La sélectivité en CH₄ parmi les hydrocarbures formés passe de 99,6 à 97,1% sous CO-1 et de 95,8 à 81,5% sous CO-3. Bien que le dopage du matériau par un métal noble ait permis d'améliorer sa stabilité sous CO₂/H₂, on constate que sous CO-1, l'effet contraire se produit. En effet, après 17 h sous CO-1, 5Ni(80-20) et 5Ni-0,5Rh(80-20) accusent respectivement une perte relative de conversion de CO₂ de 26 et de 42%. Ce résultat semble confirmer l'hypothèse émise précédemment selon laquelle les catalyseurs à base de métaux nobles seraient plus sensibles au monoxyde de carbone que ceux à base de métaux de transition non-nobles.

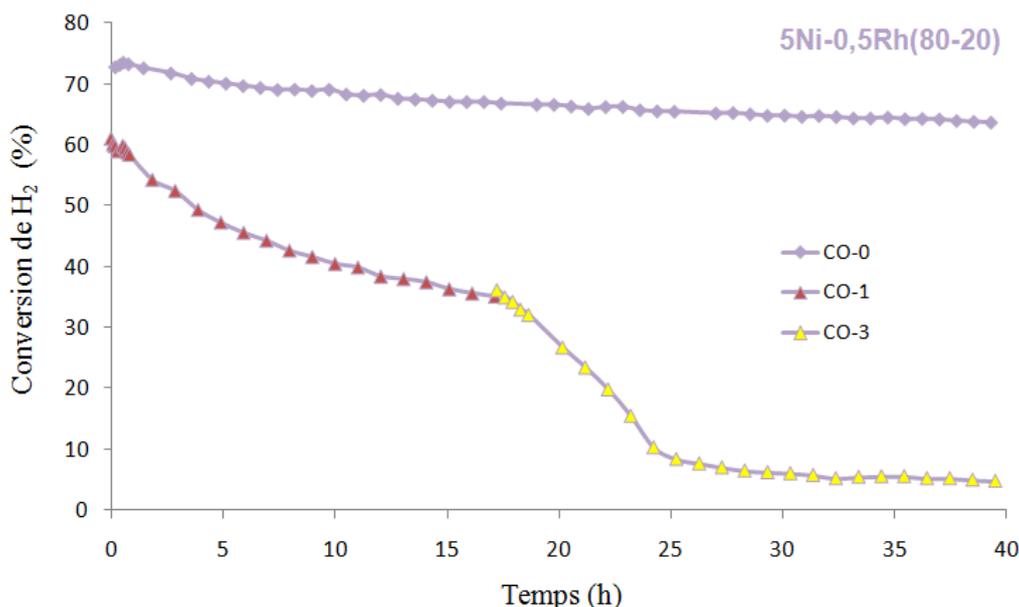


Figure D16 : Conversion de H₂ en fonction du temps sur 5Ni-0,5Rh(80-20) en test classique, et en présence de monoxyde de carbone : 1 et 3 mL.min⁻¹, à 350 °C.

Les proportions de H₂/CO₂/CO utilisées sont représentatives d'un mélange gazeux post-vapogazéification de biomasse. Cependant, il est important de signaler que ce mélange contient généralement des quantités diverses de H₂O, ainsi que de CH₄ (<10%) [9,17], des hydrocarbures aromatiques (<3%), et des traces de produits soufrés (<0,1%) et de sels alcalins.

Le méthane et l'eau sont également des produits de la réaction de méthanation du dioxyde de carbone. L'effet de la présence de ces deux composés dans le flux entrant de réactifs a donc été examiné.

1.2.2. Effet du méthane

Comme précédemment pour le monoxyde de carbone, l'effet de la présence de méthane dans le flux de réactifs est évalué par un test catalytique, en introduisant diverses quantités de CH₄ dans un mélange stœchiométrique H₂/CO₂ de 4/1 à 350 °C. Le flux total est maintenu à 55 mL.min⁻¹, d'une composition H₂/CO₂/CH₄/N₂ de 36/9/x/10-x, x variant de 0 à 5 mL.min⁻¹ (noté CH4-0, CH4-1, CH4-3 et CH4-5). Le catalyseur testé est 5Ni(60-40).

Préalablement au test catalytique, une étude thermodynamique est menée. Cette dernière révèle que la conversion de CO₂ demeure stable sur la gamme étudiée de concentration de CH₄ dans le flux entrant : elle passe de 90% sous CH4-0 à 89% sous CH4-5.

La sélectivité en CH_4 , de 99,9%, ne subit aucune modification. On peut conclure de cette étude que la présence de CH_4 parmi les réactifs a un effet négligeable sur l'équilibre finale.

La Figure D17 présente la conversion de CO_2 obtenue lors du test du catalyseur 5Ni(60-40) sous ces différents flux, qui sont variés au cours du temps. On constate que l'addition de CH_4 engendre une amélioration de l'activité catalytique, cette dernière étant proportionnelle à la quantité de CH_4 injectée. Ainsi, la conversion moyenne de CO_2 sous CH4-1 -2 et -3 est de 65, 67 et 70% respectivement, contre 64% sous CH4-0 en considérant les valeurs calculées autour de 70 h. Cette augmentation n'est pas due à un effet thermodynamique. Elle résulte donc d'un effet catalytique. De plus, la résistance à la désactivation du catalyseur 5Ni(60-40) n'est pas altérée par l'utilisation de flux contenant CH_4 puisqu'après retour sous flux CH4-0, une conversion de CO_2 de 64% est observée (Figure D17) dans la continuité des valeurs obtenues avant l'addition de CH_4 dans le flux de réactifs. Le catalyseur 5Ni(60-40) paraît même plus stable sous CH4-3 que sous CH4-0.

Concernant la sélectivité en CH_4 , elle est constamment supérieure à 98%, sans variation notable en fonction du flux entrant.

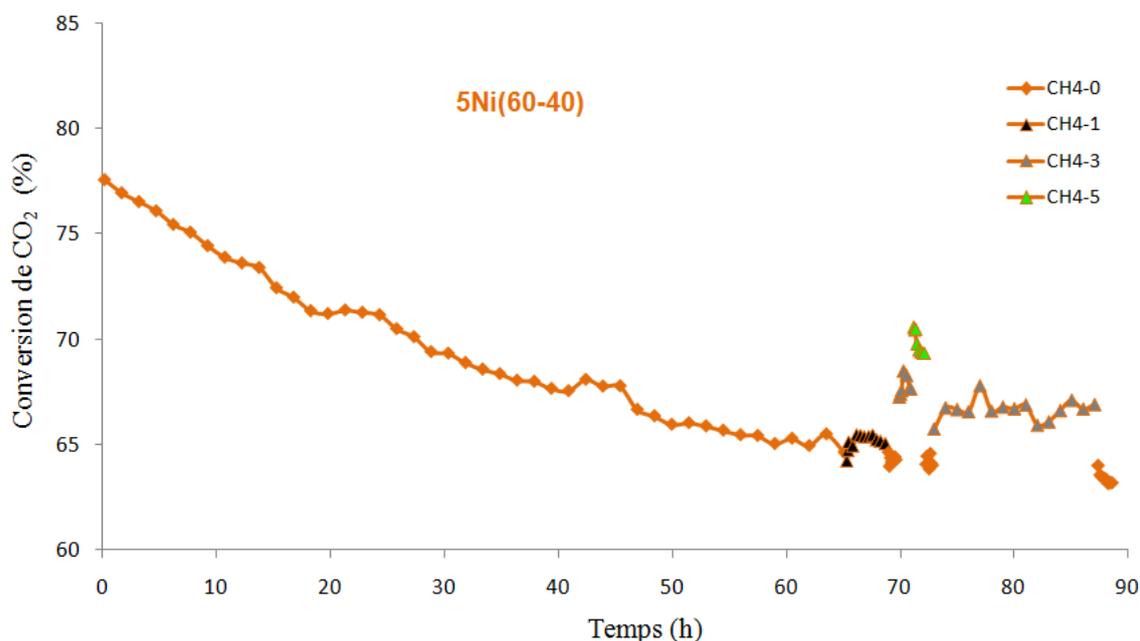


Figure D17 : Conversion de CO_2 en fonction du temps sur 5Ni(60-40) sous un flux CO_2/H_2 stœchiométrique, et en présence de méthane : 1, 3 et 5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

1.2.3. Effet de l'eau

L'effet de la présence d'eau dans le flux de réactifs est évalué par un test catalytique, en introduisant diverses quantités de H₂O dans un mélange stœchiométrique H₂/CO₂ de 4/1 à 350 °C. Le flux total est maintenu à 55 mL.min⁻¹, d'une composition H₂/CO₂/H₂O/N₂ de 36/9/x/10-x, x variant de 0 à 3 mL.min⁻¹ (noté H2O-0, H2O-1, et H2O-3), le débit d'eau étant exprimé en débit de gaz. Le catalyseur testé est 5Ni(60-40).

L'étude thermodynamique démontre que la conversion de CO₂ demeure stable sur la gamme étudiée de concentration de H₂O dans le flux entrant : elle passe de 90% sous H2O-0 et H2O-1 à 89% sous H2O-3. La sélectivité en CH₄, de 99,9%, ne subit aucune modification. On peut conclure de cette étude que la présence de H₂O parmi les réactifs a un effet négligeable sur l'équilibre final, comme c'était le cas pour CH₄.

La Figure D18 présente la conversion de CO₂ obtenue sous ces différents flux, qui sont variés au cours du temps. On constate que l'addition de H₂O engendre une baisse de l'activité catalytique, cette dernière étant proportionnelle à la quantité de H₂O injectée. Lors des changements de flux entre H2O-0 et H2O-1 puis entre H2O-1 et H2O-3, la conversion de CO₂ passe respectivement de 70 à 67% puis de 66 à 58% après une phase de stabilisation de quelques heures à chaque fois. Cette baisse n'est pas due à un effet thermodynamique. Elle est donc attribuée à un effet catalytique. Par contre, la présence d'eau ne semble pas désactiver le catalyseur, les trois courbes de conversion étant relativement parallèles aux segments respectifs de la courbe obtenue pour le système 5Ni(60-40) lors du test classique (Figure D18). Il est possible que l'eau engendre une oxydation progressive du nickel métallique ou de l'oxyde mixte CZ (abaissant ses propriétés redox). Une partie de l'hydrogène injecté serait alors nécessaire pour régénérer ces sites, ce qui entraînerait la baisse de conversion observée. La régénération des sites expliquerait la stabilité constante du matériau, quelle que soit la concentration d'eau dans le flux de réactifs.

L'addition de H₂O parmi les réactifs n'engendre pas de modification particulière de la sélectivité en CH₄. Cette dernière diminue très légèrement avec la baisse d'activité comme cela a été communément observé dans le chapitre III.

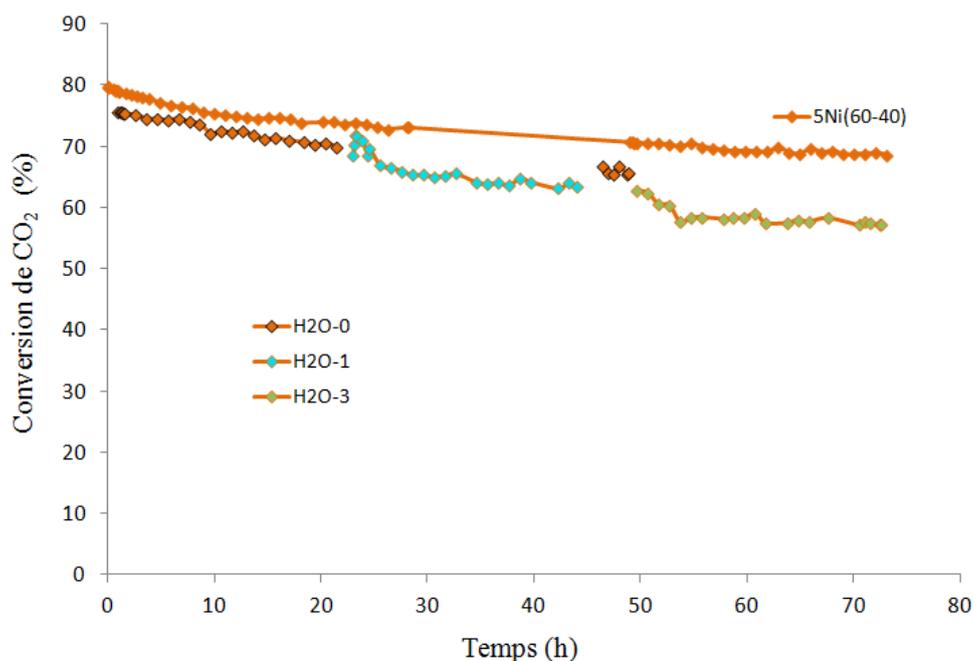


Figure D18 : Conversion de CO₂ en fonction du temps pour 5Ni(60-40) en test classique, et en présence d'eau : 1 et 3 mL.min⁻¹.

De ces expériences, on peut donc conclure que la présence d'eau ou de méthane dans le flux de réactifs modifie légèrement l'activité catalytique. L'eau se présente comme un faible inhibiteur et le méthane comme un faible promoteur. Pour autant, ces deux composés n'affectent ni la stabilité ni la sélectivité du catalyseur. La réaction de méthanation de CO₂ est presque exclusive. Par contre, l'effet du monoxyde de carbone sur l'activité, la sélectivité et la stabilité du matériau dépend de sa concentration dans le flux. Sous CO-3 ou sous des flux plus concentrés, la présence de CO inhibe fortement la production de CH₄ (sélectivité d'environ 80% parmi les divers hydrocarbures formés) et désactive sévèrement le matériau. Alors que sous CO-1 et CO-2, la sélectivité en CH₄ parmi les hydrocarbures est supérieure à 99%. De plus, sous CO-1, l'activité catalytique de 5Ni(80-20) est relativement stable.

Pour envisager la méthanation d'un flux typique récupéré en sortie d'une unité de vapogazéification de la biomasse par des systèmes de type Ni-CZ, il est donc impératif de supprimer ou de fortement réduire la concentration de CO présent dans ce flux. Pour y parvenir, on pourrait par exemple imaginer la mise en place d'une unité de WGS entre les réacteurs de vapogazéification et de méthanation.

2. Approche mécanistique

Dans cette dernière partie, on se propose de discuter du mécanisme de la réaction de méthanation de CO₂. Cette discussion sera basée sur les résultats obtenus par diverses techniques telles que la désorption à température programmée de H₂ et de CO₂ et la spectroscopie infra rouge. Les hypothèses avancées seront confrontées à ce qui a été reporté dans la littérature.

2.1. TPD-H₂

Dans la section 2.2.2. du chapitre III, il a été démontré que l'adsorption de H₂ se fait principalement sur les sites Ni⁰ bien que l'oxyde mixte CZ soit capable d'en adsorber faiblement. Il est généralement admis que H₂ s'active sur les sites métalliques en se dissociant pour former de l'hydrogène atomique [18-20]. Kim et al. [20] ont effectué des calculs par DFT (pour "Density Functional Theory") en simulant l'interaction des molécules de H₂ ou de H atomique avec un catalyseur Pd-MgO/SiO₂ et ont démontré que seul l'hydrogène atomique est capable de faciliter l'hydrogénation des espèces intermédiaires en méthane.

2.2. TPD-CO₂

En suivant une procédure analogue à celle utilisée pour la TPD-H₂ (section 2.2.2. chapitre III), des expériences ont été effectuées en TPD-CO₂ sur le support (80-20) et sur les catalyseurs de type 5Ni-CZ. L'étape de pré-réduction est identique. Une fois la température ramenée à l'ambiante, on procède à la saturation de la surface avec un flux constant de 2% CO₂ dans He d'un débit total de 100 mL.min⁻¹. La surface est ensuite nettoyée sous He pendant 30 min et la TPD est conduite jusqu'à 800 °C avec une rampe de 15 °C.min⁻¹.

La quantité de CO₂ adsorbée sur chaque matériau est donnée dans le Tableau D2. On remarque que cette quantité est similaire pour (80-20) et 5Ni(80-20). On en conclut que CO₂ s'adsorbe principalement sur le support de type oxyde. Dans la littérature, certains travaux avancent que CO₂ s'adsorbe sur le nickel métallique [21,22] alors que d'autres démontrent qu'il s'adsorbe sur le support oxyde [19,20]. Pour mémoire, l'oxyde mixte CZ a initialement été choisi comme support pour ses propriétés redox qui doivent faciliter l'activation de CO₂.

De plus, le dioxyde de carbone est une molécule acide, et permet donc d'étudier la basicité des matériaux. On constate que la quantité adsorbée de CO₂ (mL.g_{cat}⁻¹) diminue de paire avec la proportion de cérium dans la composition de la CZ. Généralement, l'addition de zirconium contribue effectivement à diminuer le nombre de sites basiques du matériau [23-25]. L'adsorption étant un phénomène de surface, il est également intéressant de calculer la quantité de CO₂ en tenant compte de la surface spécifique des matériaux obtenue par BET (section 2.3.3. chapitre II). Dans ce cas, cette quantité (mL.m⁻²) n'évolue pas de manière proportionnelle au rapport C/Z dans la composition du catalyseur, mais semble passer par un maximum pour 5Ni(60-40).

Les profils obtenus lors des TPD-CO₂ sont présentés en fonction de la température dans la Figure D19. La force des sites basiques présents à la surface des solides est fonction de la température de désorption de CO₂. On distingue trois zones de désorption avec des maxima à des températures d'environ 125, 310 et 660 °C. Il apparaît clairement que pour 5Ni(20-80), la proportion de sites basiques de faible force est plus importante que pour ses homologues 5Ni(80-20) et 5Ni(60-40).

Catalyseur	Quantité de CO ₂ _{ads} (mL.g _{cat} ⁻¹)	Quantité de CO ₂ _{ads} (mL.m ⁻²)
(80-20)	3,3	3,5.10 ⁻²
5Ni(80-20)	3,2	4,5.10 ⁻²
5Ni(60-40)	3,0	4,9.10 ⁻²
5Ni(20-80)	2,5	3,7.10 ⁻²

Tableau D2 : Quantité de CO₂ adsorbée lors des TPD-CO₂ par les différents catalyseurs.

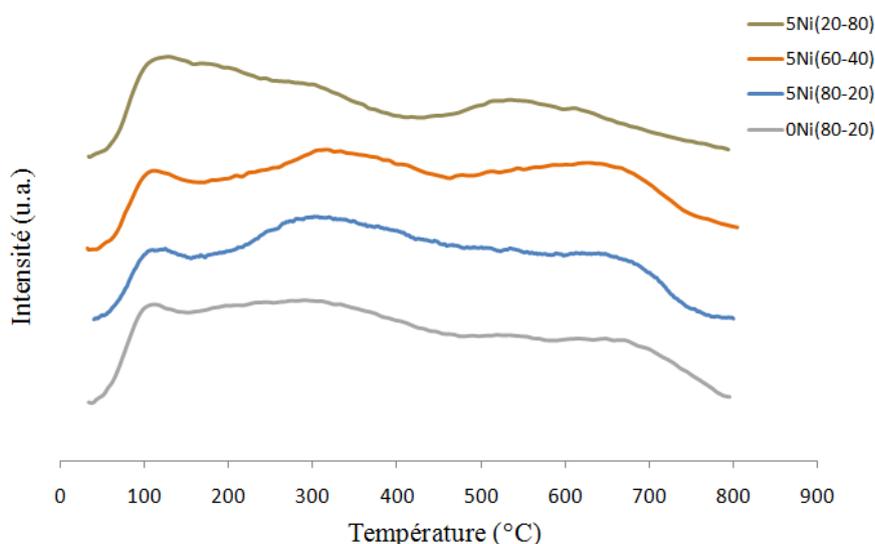


Figure D19 : Profils TPD-CO₂ obtenus par divers catalyseurs : le support (80-20) et les systèmes de type 5Ni-CZ.

De nombreuses études cinétiques et mécanistiques ont été effectuées sur les réactions d'hydrogénation des CO_x en méthane, mais les informations tirées sont très controversées et semblent dépendre du système catalytique et des conditions étudiées. Le premier point qui fait débat consiste à déterminer si la méthanation de CO_2 suit le même chemin réactionnel que celle de CO , avec une étape préalable de dissociation de CO_2 en CO et O [2,6,18,21,26-30], ou si ces deux réactions possèdent des mécanismes distincts [1,19,20,31-33]. Lorsque la dissociation de CO_2 est considérée, différents mécanismes expliquant l'hydrogénation de CO en CH_4 sont reportés. En général, la dissociation de CO en C et en O est évoquée [2,27-30]. Une partie du carbone formé serait active et pourrait être hydrogénée en CH_4 tandis qu'une autre partie, inactive, désactiverait progressivement le catalyseur. De plus, la réactivité de ce carbone diminuerait lorsque le laps de temps entre sa formation et son hydrogénation augmente. En général, la dissociation de CO_2 en CO s'effectue sur les sites métalliques de nickel ou de métal noble, mais elle est aussi possible sur un support de type CeO_2 comme le montre Leitenburg et al. [30]. Les analyses par TPO (section 4.1. chapitre III) n'ont détecté qu'une infime quantité de carbone à la surface des catalyseurs après test, il semble donc peu probable que le mécanisme décrit soit valable sur nos systèmes de type Ni-CZ.

D'un autre côté, Fisher et al. [18] proposent un mécanisme passant par la formation de formaldéhyde à partir de CO . Solymosi et al. [6] et Marwood et al. [32] présentent CO comme une espèce intermédiaire, mais ils suggèrent que sa formation à partir de CO_2 passe par des espèces de surface de type carbonates et formiates.

Pour finir, peu de contributions proposent un mécanisme ne passant pas par CO comme intermédiaire. Sharma et al. [1] arrivent à cette conclusion pour des systèmes Ru- CeO_2 car ces derniers se révèlent inactifs pour la méthanation de CO , mais ils ne proposent aucun mécanisme. Par spectroscopie infrarouge, ils observent la présence de divers types de carbonates à la surface de la cérine, mais pas de formiates. Gao et al. [19] proposent la formation de formiates comme espèce intermédiaire préalablement à l'obtention de CH_4 mais leur hypothèse n'est basée ni sur une étude cinétique, ni sur une étude des espèces de surface formées au cours de la réaction. Ibraeva et al. [33] ont mené une étude cinétique sur des catalyseurs de type Ni- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ et suggèrent un mécanisme passant par des espèces formiates hydrogénées en formyles puis en méthane. Enfin, Kim et al. [20] ont effectué des calculs DFT sur des systèmes Pd-MgO/ SiO_2 . Ils proposent un mécanisme réactionnel initié par l'adsorption de CO_2 sur MgO pour former des carbonates de type monodenté

successivement hydrogénés en hydrogénocarbonates, en formiates, en formaldéhyde, et enfin en méthane.

2.3. Spectroscopie infrarouge *in situ*

Les catalyseurs 5Ni(60-40) et 5Ni(60-40)*acétate ainsi que le support (60-40), préalablement réduits, ont été analysés par spectroscopie infrarouge *in situ* après mise en contact avec CO₂. Ces analyses ont été réalisées au Laboratoire Catalyse et Spectroscopie (LCS) de Caen, suite à une collaboration avec le Dr. Sébastien Thomas. Le but est de déterminer la nature des espèces formées en surface, et leur stabilité respective.

Les mesures ont été effectuées à température ambiante, à l'aide d'un spectromètre Nicolet Magna 550 FT-IR (résolution optique de 4 cm⁻¹) sur le montage schématisé dans la Figure D20. Le catalyseur est d'abord oxydé à 500 °C (rampe de température de 5 °C.min⁻¹) sous O₂ pendant 45 min puis dégazé pendant 15 min, afin de nettoyer la surface. Il est alors réduit à 400 °C pendant 30 min lors de trois séquences d'exposition à l'hydrogène, entrecoupées de dégazage sous vide primaire. Ensuite, le dioxyde de carbone (molécule sonde) est introduit dans la cellule à température ambiante par de petites doses de volume et de pression connus, jusqu'à atteindre l'état stationnaire. Pour s'assurer que le système soit bien à saturation, la cellule est alors placée sous 1 Torr de CO₂. Une thermodésorption est ensuite réalisée sous vide, de 25 à 300 °C, dans le but d'étudier la stabilité thermique des différentes espèces formées à la surface du catalyseur.

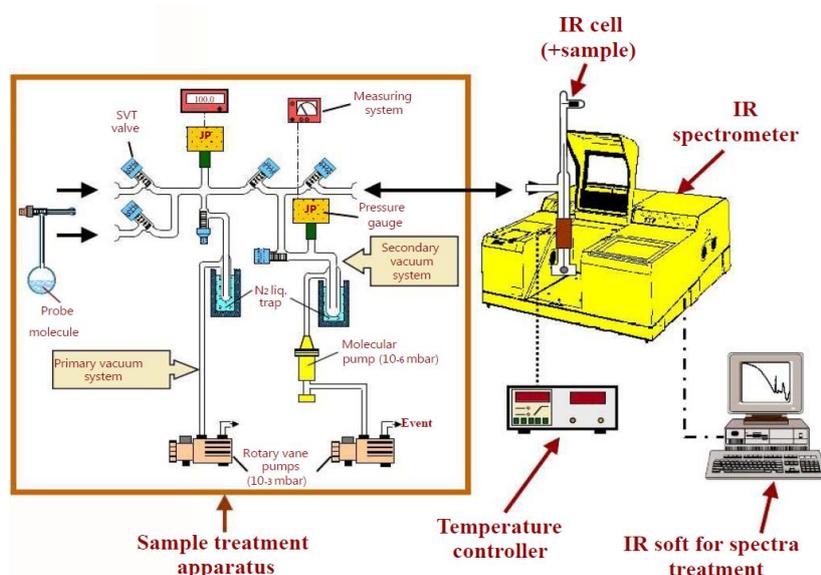


Figure D20 : Schéma de l'appareil utilisé pour l'infrarouge *in situ*.

Le dioxyde de carbone est un accepteur d'électrons et il peut agir comme un acide de Lewis vis-à-vis d'espèces de surface basiques, présentes à la surface de la cérine, de type O^{2-} ou OH^- , formant respectivement des carbonates et des hydrogénocarbonates. Les diverses espèces répertoriées dans la littérature, et leur mode d'ancrage sur la cérine [34] sont rappelés dans la Figure D21 ci-dessous :

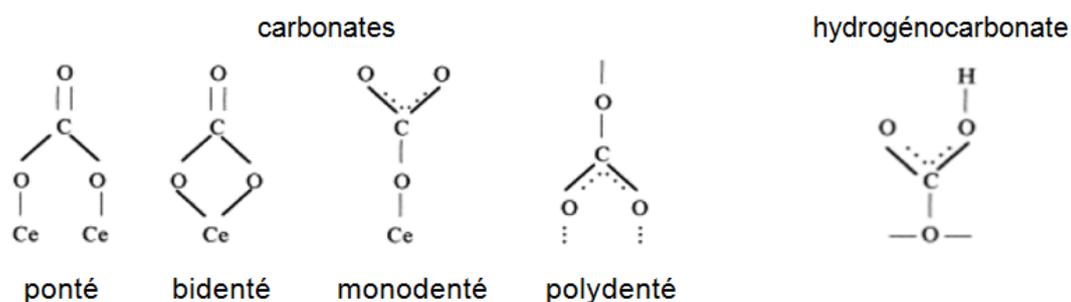


Figure D21 : Les carbonates et hydrogénocarbonates, et leur mode d'ancrage sur la cérine.

Des études spécifiques réalisées sur la cérine ont montré que deux types d'hydrogénocarbonates (notés I et II) peuvent se former à la surface de l'oxyde [34]. Les bandes IR attendues pour les carbonates et hydrogénocarbonates adsorbés sur la cérine ont été répertoriées dans la littérature [34-36] et sont récapitulées dans le Tableau D3. Les mêmes espèces sont attendues sur la zircone et sur des oxydes mixtes CZ, avec de légers décalages dans les nombres d'onde, en fonction de l'acidité du matériau [24]. Les symboles ν , δ et π font respectivement référence à des vibrations d'élongation, de déformations dans le plan, et hors du plan.

Une autre bande est observée vers 2360 cm^{-1} , correspondant aux vibrations d'élongation asymétrique de CO_2 .

Vibration	Carbonates				Hydrogénocarbonates	
	Ponté	Monodenté	Bidenté	Polydenté	I	II
$\nu(CO_3)$	1736, 1135	1510-1517, 1450-1464, 1351-1370	1567-1588, 1289-1305, 1014	1462, 1353, 1066	1599, 1413, 1025	1613, 1391, 1045
$\pi(CO_3)$	-	-	850-854	854	823	836
$\delta(OH)$	-	-	-	-	1218	1218
$\nu(OH)$	-	-	-	-	3617	3617

Tableau D3 : Nombres d'onde (en cm^{-1}) associés aux différents modes de vibration des carbonates et des hydrogénocarbonates [34-36].

La quantité de CO_2 nécessaire à l'obtention de l'état de saturation est calculée pour chacun des catalyseurs et les résultats sont présentés dans le Tableau D4. Il apparaît que les

systèmes chargés en nickel possèdent moins de sites basiques que le support (60-40). Cela implique que l'addition de nickel entraîne une diminution des quantités d'anions OH^- et O^{2-} à la surface des matériaux. Cette observation est en désaccord avec les résultats issus de la TPD- CO_2 pour les systèmes (80-20) et 5Ni(80-20), probablement liée aux conditions expérimentales (nettoyage de la surface par oxydation).

Catalyseur	n_{CO_2} ($\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$)	n_{CO_2} (molecules.nm ⁻²)
(60-40)	142	1,34
5Ni(60-40)	99	0,97
5Ni(60-40)*	91	0,82

Tableau D4 : Quantification de CO_2 introduit pour atteindre la saturation.

Les spectres IR obtenus pour le support (60-40) lors de la thermodésorption sous vide sont présentés dans la Figure D22. Ils sont effectués à des températures variant de 25 à 300 °C et sont centrés sur la région des carbonates ($\nu=800\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$). Ces spectres permettent, tout comme les nombres d'ondes donnés dans la littérature, d'identifier les espèces de type carbonates en se basant par exemple sur les résultats obtenus par Binet et al. [34]. Dans les conditions reportées, les carbonates pontés sont partiellement désorbés à température ambiante, les carbonates bidentés sont désorbés vers 150 °C et les carbonates monodentés vers 200 °C. Les carbonates polydentés, plus stables, sont désorbés vers 300 °C. Concernant les hydrogénocarbonates, ceux de type I sont désorbés à température ambiante et ceux de type II le sont à 100 °C [34]. Il est important de préciser que les bandes associées aux différents types de carbonates se chevauchent et ne sont donc pas toutes facilement observables. Cependant, les bandes les plus caractéristiques ont été identifiées sur la Figure D22 en accord avec les données issues de la littérature (ordre de désorption des différentes espèces et nombres d'ondes associés).

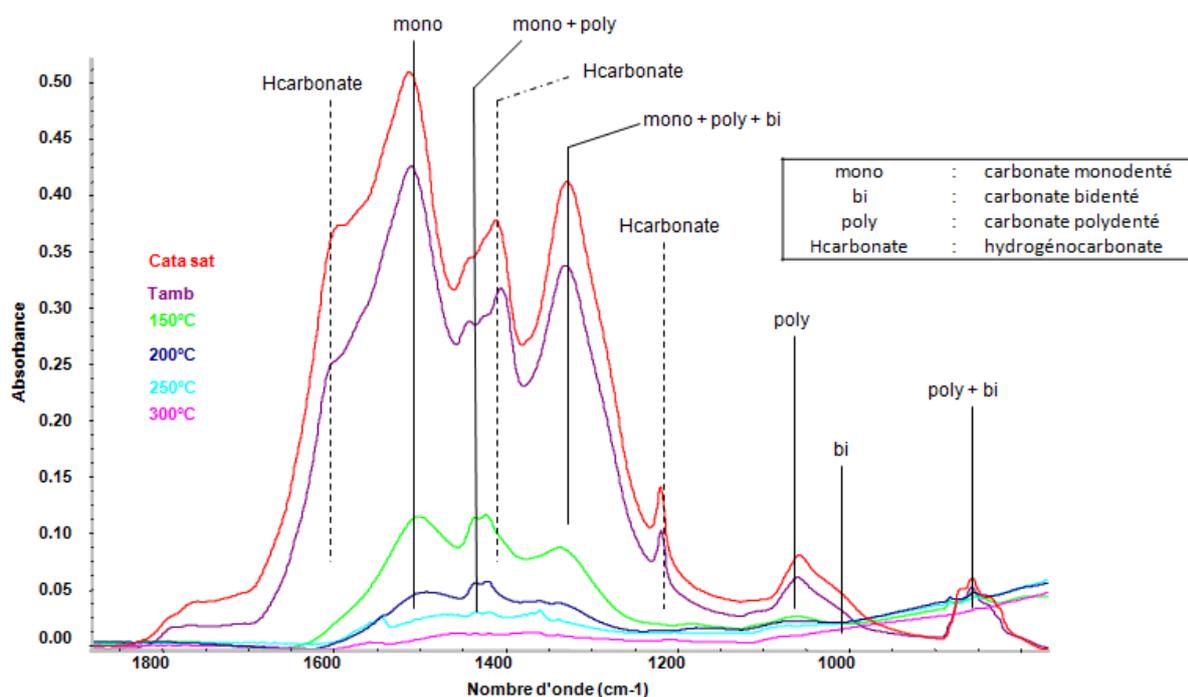


Figure D22 : Spectres IR obtenus pour le support réduit (60-40), centrés sur la région des carbonates.

2.4. Spectroscopie infrarouge *operando*

Des analyses par spectroscopie infrarouge *operando* ont également été réalisées au LCS de Caen. Les réactifs et les produits formés sont analysés par spectrométrie de masse quadripolaire (Balzers TCP 121) et la surface du catalyseur est analysée par spectroscopie FTIR. Les spectres IR ont été collectés par un spectromètre Nicolet Magna 750 équipé de détecteurs MCT, à raison d'un spectre toutes les 50 ms.

Ces mesures ont été effectuées dans le but d'étudier les intermédiaires réactionnels formés à la surface du catalyseur lors de la réaction de méthanation de CO_2 sur les systèmes 5Ni(60-40), 5Ni(60-40)*acétate et le support (60-40). On se focalisera principalement sur 5Ni(60-40). La Figure D23 illustre la cellule employée comme réacteur.

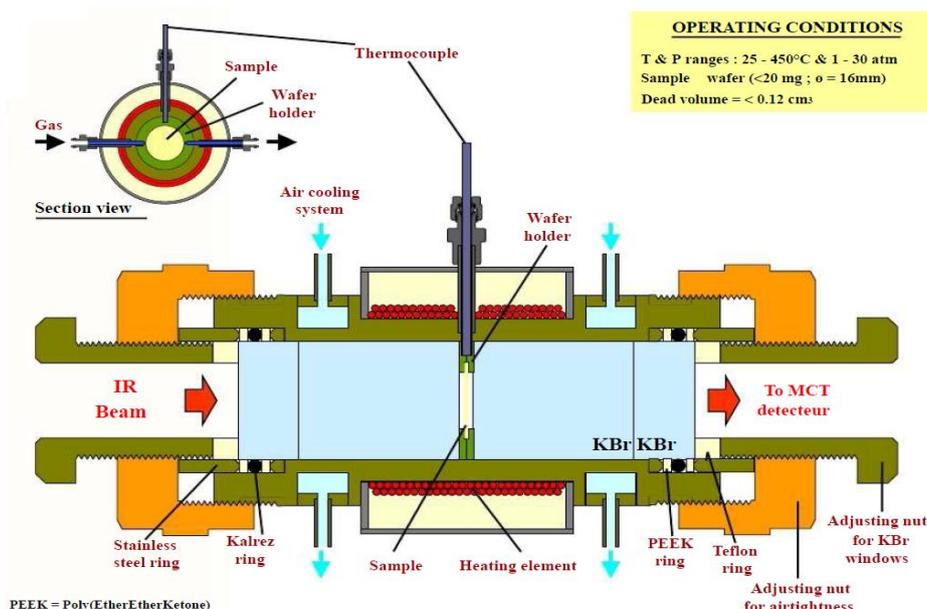


Figure D23 : Schéma de la cellule employée comme réacteur pour les analyses en spectroscopie IR *operando*.

Le catalyseur est activé dans des conditions similaires à celles utilisées lors des tests catalytiques réalisés au LMSPC. Ainsi, il est pré-réduit à 400 °C pendant 3 h (rampe de température de 2 °C.min⁻¹) sous un flux de H₂/Ar de composition 80/20, puis ramené à 150 °C. Les réactifs sont alors introduits et la réaction est menée de 150 à 400 °C (rampe de 1,3 °C.min⁻¹), avec un palier de 1 h à 400 °C. La composition du flux utilisé, avec un rapport CO₂/H₂ stœchiométrique (1/4), est la suivante : CO₂/H₂/Ar = 10/40/50 pour un flux total de 25 mL.min⁻¹. Une pastille de catalyseur d'environ 20 mg est employée.

Sous ces conditions, le système 5Ni(60-40) est actif à partir de 250 °C et la conversion de CO₂ augmente avec la température pour atteindre 30% à 400 °C. En plus du méthane, les autres produits formés sont l'eau, le monoxyde de carbone et dans une moindre mesure, l'éthane.

La Figure D24 présente l'évolution des signaux de CH₄ et de CO suivis par spectrométrie de masse lorsque le flux de réactifs est modifié, à 400 °C.

Lorsqu'on passe d'un flux H₂/CO₂ à CO₂ pur (stop H₂), la production de méthane est immédiatement arrêtée et elle redémarre lorsque H₂ est réinjecté. Au contraire lorsque le flux de CO₂ est coupé (stop CO₂), la production de méthane se poursuit pendant 40 min environ. On en déduit que des espèces carbonées adsorbées à la surface du catalyseur continuent à réagir et à s'hydrogéner pour former CH₄. On peut parler de l'existence d'une sorte de réservoir de matière carbonée, ce qui n'est pas le cas pour l'hydrogène. Cela peut s'expliquer

par la faible surface métallique calculée par TPD-H₂ comparée à celle de l'oxyde mixte CZ (3 m².g_{cat}⁻¹ de Ni⁰ pour une surface spécifique totale du matériau de 62 m².g_{cat}⁻¹). Par spectroscopie infrarouge *in situ*, la capacité de "stockage" du dioxyde de carbone s'est avérée six fois plus grande que celle d'hydrogène à température ambiante. De plus, la stœchiométrie de la réaction de méthanation de CO₂ requiert quatre molécules de H₂ pour une de CO₂, ce qui donne un facteur de vingt-quatre entre ces deux réactifs.

Il est intéressant de noter que lorsque le flux de H₂ est coupé (stop H₂), la production de CO se poursuit durant quelques minutes avant de s'arrêter, alors que la réaction de méthanation n'est plus observée. Le monoxyde de carbone continue probablement à être produit par simple réduction de CO₂ sur l'oxyde mixte de CZ. En effet, le flux d'hydrogène étant coupé, le support s'oxyde progressivement et une fois oxydé, il n'est plus capable de réduire CO₂ en CO.

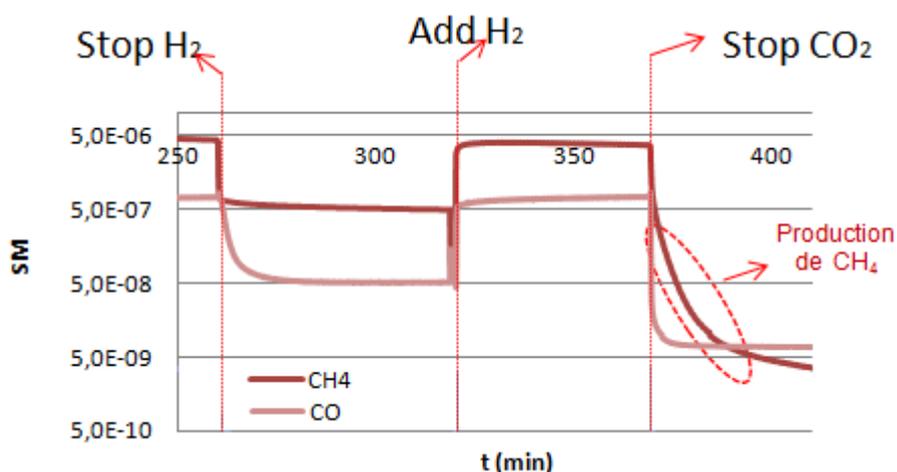


Figure D24 : Signaux correspondant à CH₄ et à CO suivis spectrométrie de masse lorsque le flux de réactifs est modifié à 400 °C.

Les espèces formées à la surface des catalyseurs ont été suivies par spectroscopie infrarouge et les spectres IR obtenus par paliers de 50 °C, centrés sur la zone allant de 800 à 1800 cm⁻¹, sont représentés dans la Figure D25. On retrouve les différents types de carbonates et CO₂, détectés par spectroscopie infrarouge *in situ*, ainsi que deux bandes autour de 1368 et de 1575 cm⁻¹, attribuées à des formiates par Binet et al. [34]. Ces bandes ne sont visibles que pour les matériaux contenant du nickel, et n'étaient pas détectées lors des expériences *in situ* en absence d'hydrogène. Cette observation est en accord avec les résultats de travaux antérieurs réalisés sur des catalyseurs à base de métaux nobles supportés sur des oxydes [6,32].

Les bandes correspondant aux formiates subissent les modifications les plus importantes en fonction de la température de réaction. Ainsi, le suivi de l'intensité de la bande à 1575 cm^{-1} montre que celle-ci augmente jusqu'à $250\text{-}255\text{ °C}$ environ avant de diminuer. Cette température correspond au début de la production de CH_4 et de CO . Cela semble montrer que les formiates sont un intermédiaire réactionnel dans le mécanisme de production du méthane. Cependant, il se pourrait aussi qu'ils soient simplement spectateurs dans la réaction de méthanation et que leur désorption soit nécessaire pour libérer les sites actifs à la surface du matériau.

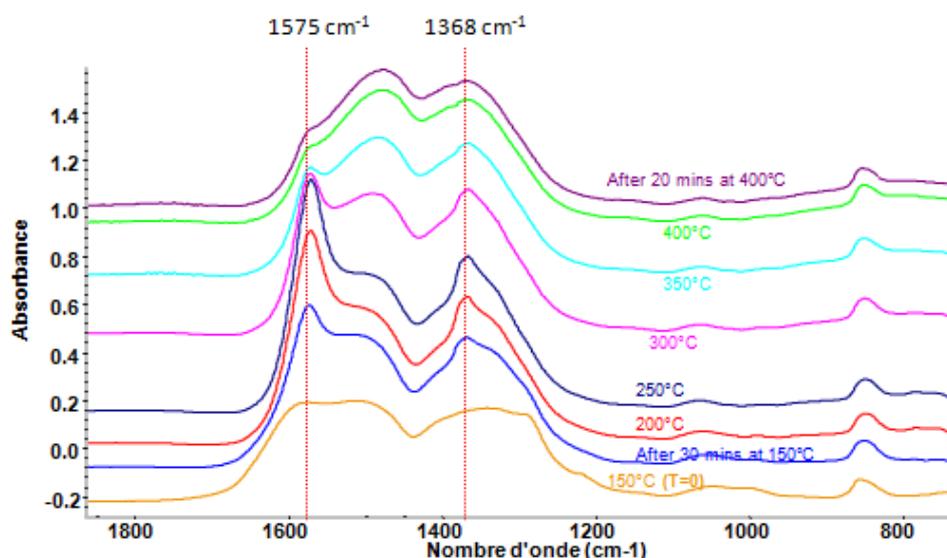


Figure D25 : Spectres IR obtenus lors de la méthanation de CO_2 sur $5\text{Ni}(60\text{-}40)$.

Deux signaux supplémentaires apparaissent vers 1740 et 2020 cm^{-1} sur les échantillons chargés en nickel. L'épaule située vers 1740 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation des liaisons $\text{C}=\text{O}$ des aldéhydes, mais le signal est extrêmement faible. D'après la littérature, un signal à $2020\text{-}2060\text{ cm}^{-1}$ correspond à CO fortement adsorbé sur le nickel de manière linéaire [37] alors qu'un signal vers 1960 cm^{-1} correspond à une adsorption de CO pontée sur le nickel [38]. Le pic observé vers 2020 cm^{-1} est donc attribué à CO adsorbé de manière linéaire sur le métal. De plus, ce pic est présent sur toute la gamme de température étudiée alors que le catalyseur n'est actif qu'à partir de 250 °C . Dans ce cas, le monoxyde de carbone observé n'est pas un sous-produit de la réaction. Il peut donc également être formé par dissociation ou réduction de CO_2 sur l'oxyde mixte de CZ. Sur les spectres infrarouges de $5\text{Ni}(60\text{-}40)$ et de $(60\text{-}40)$, le pic observé vers 2100 cm^{-1} , correspondant à la cérine réduite (ions Ce^{3+}), diminue sous flux de réactifs, ce qui semble confirmer cette observation.

Leitenburg et al. [30] ont suggéré que la présence de lacunes d'oxygène dans la cérine serait à l'origine de la réduction de CO₂ en CO sur cet oxyde. Afin d'établir l'ordre d'apparition entre les carbonates, les hydrogénocarbonates, les formiates et le monoxyde de carbone à la surface des solides, l'intensité des pics caractéristiques de ces espèces est représentée en fonction du temps lors des premières minutes de la réaction (Figure D26). A 150 °C, on constate que CO est l'espèce qui se forme en dernier.

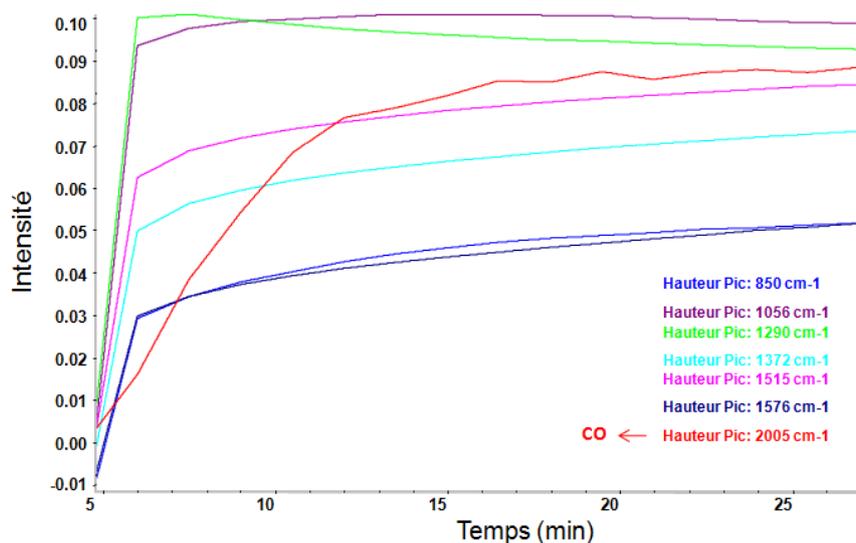


Figure D26 : Intensité des bandes IR attribuées aux carbonates et à CO en fonction du temps, à une température de 150 °C.

Ces premiers résultats semblent compatible avec le schéma réactionnel proposé dans la littérature pour des catalyseurs de type Rh/Al₂O₃ et Ru/TiO₂ à 250 et 110 °C respectivement [6,32] et présenté dans la Figure D27 :

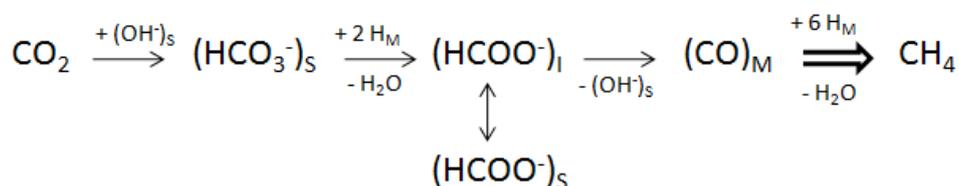


Figure D27 : Schéma réactionnel proposé dans la littérature pour la méthanation de CO₂ [6,32] sur deux systèmes à base de métaux nobles. Les indices S, M et I se réfèrent au support, au métal et à l'interface métal-support.

Une fois les diverses espèces présentes à la surface des catalyseurs identifiées, on se propose d'étudier leur évolution lorsqu'on opère des changements dans la composition du flux

de réactifs à une température de réaction de 400 °C. Les Figures D28 et D29 présentent les principaux résultats.

Lorsque le flux de gaz passe du mélange réactionnel $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ à un flux de H_2 pur ("stop CO_2 " sur la Figure D28), on observe que le signal de CO (2013 cm^{-1}) disparaît instantanément avec celui de CO_2 (2360 cm^{-1}), et plus rapidement que la bande attribuée aux formiates (1575 cm^{-1}). Ainsi, CO est complètement désorbé ou consommé 4 min après la coupure de CO_2 , alors que la production de CH_4 perdure pendant 40 min. Cela contredit sérieusement le mécanisme proposé précédemment pour ce système catalytique. Bien qu'il ne puisse être complètement exclu, il ne constitue vraisemblablement pas la voie principale de production de CH_4 . De plus, on peut conclure que CO serait plutôt produit directement à partir de CO_2 , par dissociation.

Il est également intéressant de noter l'évolution des carbonates adsorbés sur le support, lorsque le flux de CO_2 est arrêté. La concentration des espèces de type monodenté (1504 cm^{-1}) diminue progressivement jusqu'à leur disparition, alors que celle des espèces de type bidenté et polydenté (850 et 1065 cm^{-1}) augmente dans un premier temps, puis diminue (850 cm^{-1}) ou se stabilise (1065 cm^{-1}). Le signal des carbonates de type monodenté évolue de manière similaire à celui de CH_4 obtenu par spectrométrie de masse (Figure D24). Il se pourrait donc que la formation de CH_4 soit liée aux carbonates de type monodenté, qui seraient un intermédiaire réactionnel. De plus, la consommation de cette espèce libérerait des sites d'adsorption, ce qui pourrait expliquer l'accumulation observée de carbonates de type bidenté et polydenté à la surface de l'oxyde.

Concernant les formiates (1575 cm^{-1}), leur concentration baisse également dès que la composition du flux est modifiée. Les courbes de disparition des formiates et des carbonates de type monodenté possèdent la même allure générale. L'hypothèse émise précédemment quant au rôle des formiates en tant qu'intermédiaire réactionnel semble donc se renforcer.

Sur la Figure D25, on constate la présence de carbonates adsorbés sur la CZ dès que le mélange $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ est introduit à 150 °C. Cet oxyde mixte est même capable d'activer CO_2 à 25 °C d'après les expériences effectuées en spectroscopie *in situ*. La présence de formiates adsorbés sur la CZ est détectée à 150 °C après 30 min sous flux de réactifs, et leur concentration augmente avec la température jusqu'aux environs de 250 °C pour quasiment disparaître à 400 °C. Cette observation laisse à penser qu'à basse température, la transformation des formiates constitue l'étape limitante de la réaction de méthanation de CO_2 , alors qu'à partir de 300 °C, il s'agirait plutôt de leur formation. Ceci indique que la

transformation des formiates requiert une énergie d'activation plus importante que leur production à partir de carbonates.

Lorsque le flux de gaz passe du mélange réactionnel $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ à un flux de CO_2 pur ("stop H_2 " sur la Figure D28), la concentration de CO adsorbé sur le nickel augmente rapidement au cours des premières minutes. Cela s'explique par l'adsorption compétitive de CO et de H_2 sur les sites métalliques de nickel. Le signal de CO diminue ensuite progressivement et lentement, du fait de sa désorption (ou consommation). En effet, la cérine est graduellement oxydée lors de la réduction de CO_2 en CO et elle n'est plus régénérée (réduite) en absence de H_2 , entraînant un arrêt progressif de la formation de CO . Au contraire, la concentration des différents types de carbonates augmente, puisqu'ils ne sont plus hydrogénés. L'intensité de la bande des formiates semble s'accroître avant de se stabiliser, mais le signal est fortement influencé par la bande des carbonates. Sur la Figure D29, il apparaît plus nettement que la présence de formiates adsorbés sur la CZ requiert un flux contenant H_2 et CO_2 . La concentration des aldéhydes (1742 cm^{-1}) semble augmenter d'après la Figure D28 mais le signal est très faible et n'est donc pas fiable, comme dit précédemment.

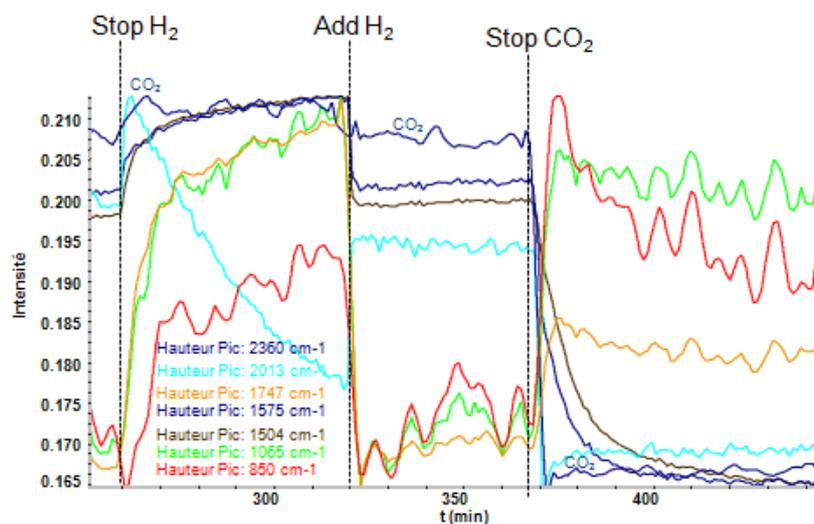


Figure D28 : Intensité de bandes IR en fonction du temps sous divers flux réactionnels à $400 \text{ }^\circ\text{C}$.

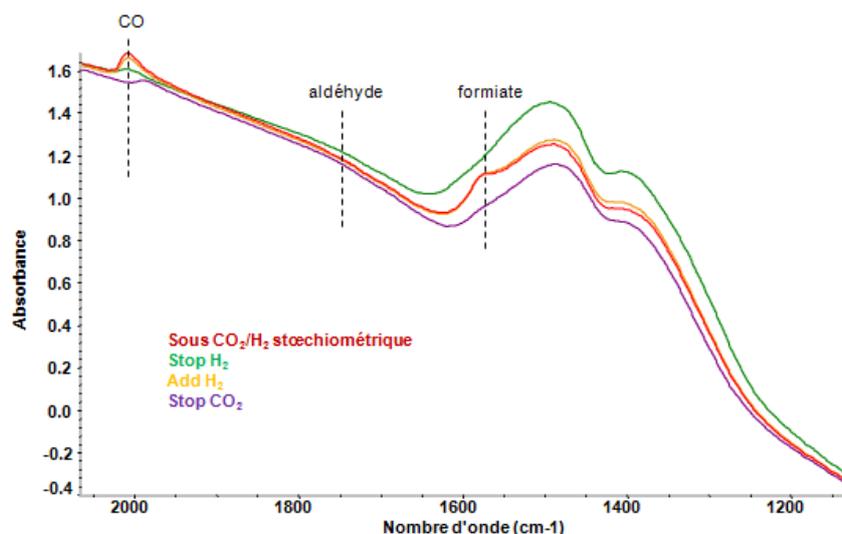


Figure D29 : Spectres IR obtenus sous divers flux réactionnels à 400 °C.

Puisque la transformation des formiates en CO a été exclue, et que des vibrations caractéristiques des aldéhydes ont été observées au cours de la réaction, on peut imaginer que les formiates sont réduits en espèces de type formaldéhyde via l'apport de trois atomes d'hydrogène et le départ d'une molécule d'eau. Cela recouperait partiellement les travaux de Kim et al. [20] et conforterait en partie le mécanisme proposé par Fisher et al. [18] bien qu'ils plébicitent CO comme source directe de formaldéhyde.

Il est intéressant de remarquer que la présence de formiates, comme intermédiaire réactionnel, est généralement évoquée pour l'hydrogénation de CO₂ en méthanol [39-43]. Hu et al. [41] proposent le mécanisme suivant (Figure D30) pour l'hydrogénation des formiates vers le méthanol en quatre étapes, passant par des espèces de type formaldéhyde, sur des surfaces Cu (100) :

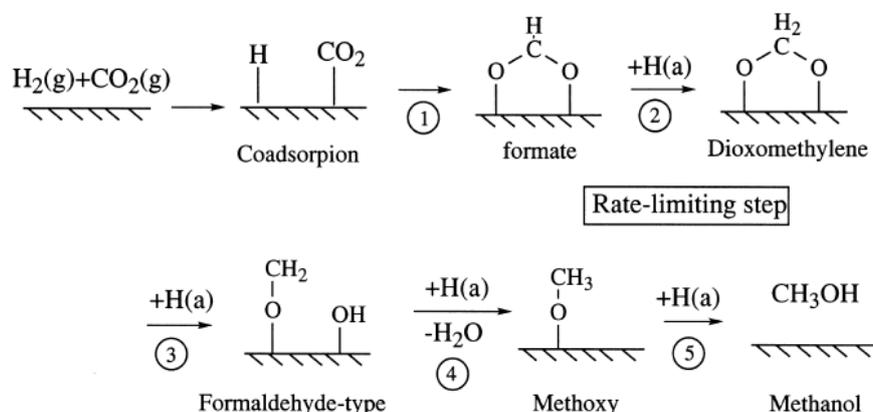


Figure D30 : Schéma réactionnel proposé dans la littérature pour l'hydrogénation de CO₂ en méthanol [41] sur des surfaces Cu (100).

Les différences majeures avec notre système sont les sites d'adsorption de CO₂ (sur le cuivre métallique ou sur un support oxyde CZ) et la formation de méthanol ou de méthane lors de la dernière étape. De plus, il a été prouvé que l'hydrogénation des formiates constitue l'étape limitante de la réaction, par échanges isotopiques (¹²C-¹³C et H-D) sur Cu/SiO₂ [42] et par divers calculs DFT [41-43]. Une autre divergence est à signaler. Sun et al. [40] proposent que la présence de CO dans le mélange réactionnel diminue l'énergie d'activation apparente des formiates en éliminant les oxygènes de la surface du catalyseur, favorisant ainsi leur hydrogénation sur le cuivre. Dans notre cas, parmi les différentes compositions de flux CO₂-CO-H₂ utilisées dans la section 1.2.1., la présence de CO a toujours eu un effet inhibiteur sur la réaction de méthanation de CO₂, même pour une pression partielle de 0,02 bar (1 mL.min⁻¹ de CO pour un flux total de 54 mL.min⁻¹ sous 1 bar).

Sur la Figure D25, une faible bande d'adsorption est visible autour de 1100-1175 cm⁻¹ pour les spectres à partir de 250 °C, dont l'intensité augmente très légèrement avec la température. Les bandes correspondant respectivement à la vibration d'élongation de la liaison C=O des espèces méthoxydes adsorbés de manière linéaire sur un atome de cérium et de zirconium sont situées dans les zones 1100-1106 cm⁻¹ et 1149-1163 cm⁻¹ [24,44,45]. Ainsi, les espèces de type formaldéhyde pourraient ensuite être hydrogénés en méthoxydes puis en méthane. De plus, les espèces aldéhydes et méthoxydes sont peu visibles à la surface du matériau, ce qui semble impliquer qu'elles sont spontanément hydrogénés. On peut donc considérer l'étape de transformation ou de formation des formiates comme l'étape limitante de la réaction d'un point de vue cinétique.

2.5. Mécanisme réactionnel

D'après les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge, on peut estimer que la production de méthane ne requiert pas de CO comme intermédiaire réactionnel. On suggère un mécanisme similaire à celui proposé par Kim [20]. Les molécules d'hydrogène sont activées et dissociées en H atomique sur les sites de nickel métallique. Le dioxyde de carbone s'adsorbe sur le support oxyde, et créerait ainsi des carbonates de type monodenté, qui s'hydrogéneraient en formiates en passant par des hydrogénocarbonates. Les formiates seraient alors réduits en espèces de type formaldéhyde, en méthoxydes puis en méthane, selon le schéma suivant (Figure D31) :

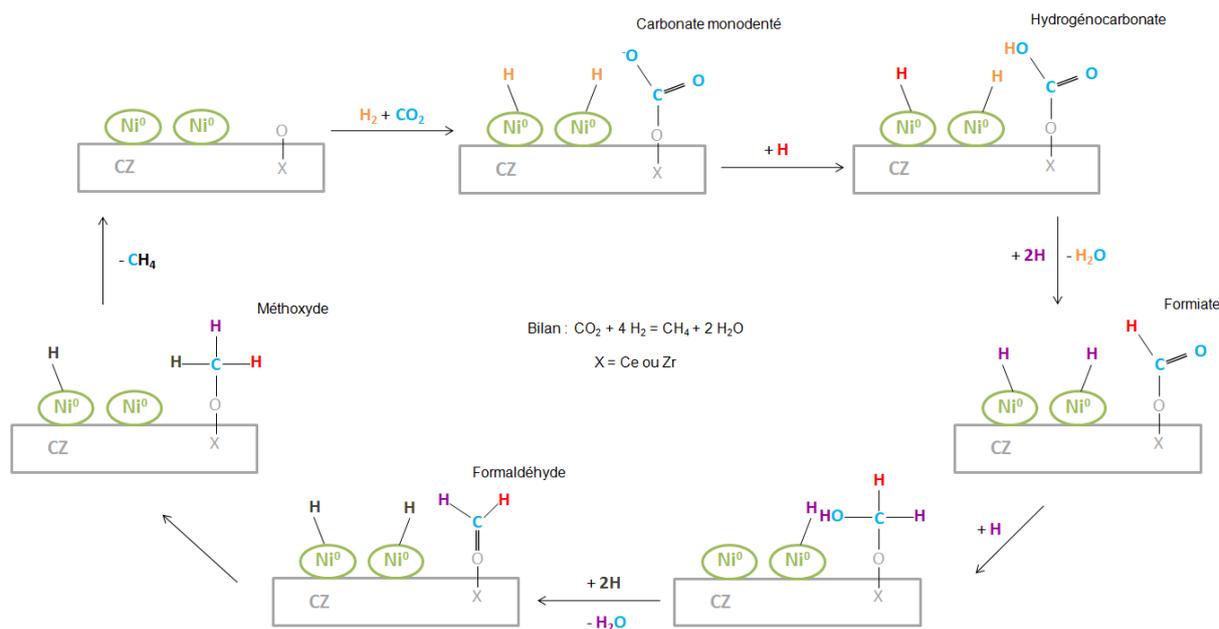


Figure D31 : Schéma du mécanisme réactionnel proposé.

Comme précédemment mentionné, il est à ce stade impossible d'affirmer avec certitude la nature des diverses espèces observées à la surface du catalyseur dans le mécanisme de la réaction de méthanation de CO_2 (intermédiaires réactionnels ou spectateurs). Des analyses complémentaires par échange isotopique sont prévues dans le but de confirmer ou d'infirmer le rôle supposé de ces espèces dans le mécanisme de la réaction. Des études quantitatives par injections de volumes connues (ou "pulses") ou par couplage avec des analyses thermogravimétriques pourraient également être envisagées, de même qu'une étude cinétique.

Ce mécanisme fait intervenir différentes espèces de surface observées par spectroscopie infrarouge *operando* lors de la réaction de méthanation de CO_2 . En outre, il implique les deux sites actifs constatés : le nickel métallique pour l'hydrogène (TPD- H_2) et le support de type oxyde mixte de CZ pour le dioxyde de carbone (TPD- CO_2). Dans les prochains paragraphes, des liens seront faits entre le mécanisme proposé et les résultats obtenus précédemment concernant les propriétés des catalyseurs étudiés et leur réactivité.

L'étude de l'effet de la charge de nickel sur les performances catalytiques (section 1.7. chapitre III) a démontré qu'il n'y a pas de proportionnalité entre ces deux paramètres. En effet, le système 10Ni(80-20) affiche des performances très légèrement supérieures à celles de 15Ni(80-20). Le mécanisme proposé, de par sa nature bifonctionnelle, suggère que la réaction

d'hydrogénation de CO₂ en CH₄ s'effectue, en plusieurs étapes, à l'interface entre la phase métallique Ni⁰ et le support de type CZ. Les analyses par BET et TPR (sections 2.1.2. et 2.1.5. chapitre II) démontrent clairement que la phase de nickel à la surface du catalyseur est plus importante pour le solide 15Ni(80-20) alors que les analyses par DRX (section 2.1.3. chapitre II) signalent une dispersion légèrement plus faible de ses particules de nickel. Ces facteurs rendent sa surface de CZ disponible et la taille de son interface métal-support inférieures à celles de 10Ni(80-20). Cela pourrait expliquer le fait que 15Ni(80-20) ne soit pas plus performant que 10Ni(80-20) malgré une teneur en nickel plus importante.

Dans le mécanisme proposé, l'adsorption de la molécule acide de CO₂ serait effectuée sur des sites basiques de l'oxyde mixte de CZ. Hors, dans une configuration idéale, ces sites ne doivent pas être trop fortement basiques. On sait que le rapport C/Z a un impact direct sur les propriétés acido-basiques des CZ et les analyses par TPD-CO₂ (section 2.2.) ont démontré que le système 5Ni(20-80) dispose d'un nombre de sites faiblement basiques plus important que 5Ni(80-20) et 5Ni(60-40). Ainsi, 5Ni(20-80) favoriserait l'activation de CO₂, ce qui pourrait en partie expliquer la meilleure activité spécifique par surface de nickel métallique de 5Ni(20-80) déterminée à partir des expériences de TPD-H₂ (section 2.2.2. chapitre III).

On sait que l'insertion des cations Ni²⁺ dans la structure de la CZ renforce l'interaction métal-support qui influence l'adsorption et la réactivité des espèces adsorbées. Cela s'est avéré bénéfique à l'activité spécifique du support d'après les expériences réalisées par TPD-H₂. Le catalyseur 5Ni(60-40) affiche les meilleurs résultats car il permet une optimisation du rapport Ni²⁺/Ni⁰. C'est-à-dire qu'il bénéficierait à la fois d'une bonne activité du support et d'une bonne activité de la phase active métallique, permettant l'activation de CO₂ et de H₂ et l'hydrogénation de CO₂ de manière optimale.

Il a été conclu dans le chapitre III que le frittage des particules de nickel participe à la désactivation du catalyseur. Ce phénomène diminue en effet la quantité de l'interface métal-support.

Dans la littérature, il est reporté que la présence de CO inhibe très fortement la réaction de méthanation de CO₂, car CO s'adsorbe sur les sites métalliques des catalyseurs, de manière compétitive vis-à-vis de H₂ et de CO₂. Sur nos catalyseurs de type Ni-CZ, il y a bien une adsorption compétitive entre CO et H₂, mais pas avec CO₂ qui s'adsorbe sur le support. Cela expliquerait pourquoi nos matériaux se montrent beaucoup plus résistants à la présence de CO (section 1.2.1.).

La réduction de CO₂ en CO sur l'oxyde mixte CZ a été discutée par rapport aux résultats obtenus lors des tests suivis par spectroscopie infrarouge *operando*. Au vue des très

faibles sélectivités en CO obtenues sur nos catalyseurs préparés par voie sol-gel, ce phénomène semble très limité, la transformation de CO₂ en CH₄ étant probablement favorisée. Cependant, au fur et à mesure que la conversion de CO₂ diminue, une partie de plus en plus importante de cette molécule pourrait être réduite en CO. Cela serait cohérent avec l'évolution générale des sélectivités constatée dans le chapitre III.

Les propriétés redox de la CZ peuvent améliorer la stabilité du système en nettoyant la surface par oxydation en CO₂ du carbone ou du monoxyde de carbone formés. Lors de la dernière étape du mécanisme, ces propriétés pourraient également favoriser l'hydrogénation des espèces méthoxydes en méthane. Mais contrairement à ce qui était attendu, l'activation de CO₂ ne se fait pas sur les sites redox de la CZ dans ce mécanisme. Cependant, il est tout à fait possible que CO₂ puisse également s'activer sur la CZ partiellement réduite pour former des carbonates pontés ou sur des lacunes d'oxygène pour former des formiates.

3. Conclusions

Les catalyseurs de type Ni-CZ ont été testés dans la réaction de méthanation de CO₂ sous diverses conditions, et l'effet de la présence de CO, CH₄ ou H₂O dans le flux de réactifs a été évalué.

La mise du système catalytique sous quelques bar de pression engendre une amélioration de ses performances. L'utilisation de 5 bar de pression s'est avérée optimale.

En sous-stœchiométrie de H₂, les matériaux sont moins efficaces, mais les pertes d'activité et de stabilité constatées sont réversibles. En effet, le retour à un flux de réactifs CO₂/H₂ de rapport 1/4 permet de ramener ces deux indicateurs de performance aux valeurs obtenues dans les conditions stœchiométriques. La réaction de méthanation de CO₂ peut donc être envisagée dans un procédé discontinu.

La présence d'eau ou de méthane dans le flux de réactifs a une influence très modérée sur l'activité catalytique. L'eau se présente comme un faible inhibiteur et le méthane comme un faible promoteur. Pour autant, ces deux composés n'affectent ni la stabilité ni la sélectivité du catalyseur.

L'effet de CO dans le flux de réactifs dépend de sa concentration. En effet, CO s'adsorbe sur les sites métalliques du catalyseur, de manière compétitive par rapport à H₂, et limite l'activation par dissociation de ce dernier. Pour des concentrations de CO inférieures à

20000 ppm, le système catalytique affiche une activité et une stabilité intéressantes, même si ces indicateurs de performance sont plus faibles qu'en absence de CO. De plus, la sélectivité en CH₄ demeure extrêmement élevée. Au contraire, pour des concentrations de CO plus importantes, l'activité et la sélectivité des catalyseurs sont très faibles, et leur résistance à la désactivation est drastiquement diminuée. La méthanation de mélanges gazeux obtenus par vapogazéification de la biomasse nécessiterait donc impérativement une forte réduction préalable de la concentration de CO, par une unité de Water Gas Shift par exemple.

D'un point de vue mécanistique, les analyses par TPD-H₂ et TPD-CO₂ démontrent que l'hydrogène s'adsorbe et se dissocie sur les sites métalliques, alors que le dioxyde de carbone s'active sur le support de type CZ.

L'étude par spectroscopie infrarouge a signalé la formation d'espèces carbonates, hydrogénocarbonates, formiates, aldéhydes et méthoxydes à la surface du système 5Ni(60-40) au cours de la réaction de méthanation de CO₂. Un mécanisme réactionnel bifonctionnel, incluant ces différentes molécules, a été proposé. Ce mécanisme ne passe pas par un intermédiaire de type CO. Le catalyseur 5Ni(60-40) est le plus performant car il permet une optimisation du rapport Ni²⁺/Ni⁰. C'est-à-dire qu'il bénéficierait à la fois d'une bonne activité du support et d'une bonne activité de la phase active métallique, permettant l'activation de CO₂ et de H₂ et l'hydrogénation de CO₂ de manière optimale.

Références bibliographiques

- [1] S. Sharma, Z. Hu, P. Zhang, E.W. McFarland, H. Metiu, *J. Catal.* 278 (2011) 297-309.
- [2] S.I. Fujita, M. Nakamura, T. Doi, N. Takezawa, *Appl. Catal. A* 104 (1993) 87-100.
- [3] E.L. Sughrue, C.H. Bartholomew, *Appl. Catal.* 2 (1982) 239-256.
- [4] J. Klose, M. Baerns, *J. Catal.* 85 (1982) 105-116.
- [5] B.A. Sexton, G.A. Somorjai, *J. Catal.* 46 (1977) 167-189.
- [6] F. Solymosi, A. Erdöhelyi, T. Bansagi, *J. Catal.* 68 (1981) 371-382.
- [7] P. Biloen, J.N. Helle, W.M.H. Sachtler, *J. Catal.* 58 (1979) 95-107.
- [8] O.L. King, *J. Catal.* 61 (1980) 77-86.
- [9] S. Rapagna, N. Jand, A. Kiennemann, P.U. Foscolo, *Biomass and Bioenergy* 19 (2000) 187-197.
- [10] T. Inui, M. Funabiki, Y. Takegami, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 19 (1980) 385-388.
- [11] M.B.I. Choudhury, S. Ahmed, M.A. Shalabi, T. Inui, *Appl. Catal. A* 314 (2006) 47-53.
- [12] S. Eckle, H.G. Anfang, R.J. Behm, *Appl. Catal. A* 391 (2011) 325-333.
- [13] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Appl. Catal. A* 344 (2008) 45-54.
- [14] S. Takenaka, T. Shimizu, K. Otsuka, *Int. J. Hydr. Energy* 29 (2004) 1065-1073.
- [15] T. van Herwijnen, H. van Doesburg, W.A. de Jong, *J. Catal.* 28 (1973) 391-402.
- [16] R.A. Dagle, Y. Wang, G.G. Xia, J.J. Strohm, J. Holladay, D.R. Palo, *Appl. Catal. A* 226 (2007) 213-218.
- [17] H. Kitzler, C. Pfeifer, H. Hofbauer, *Fuel Proc. Tech.* 92 (2011) 908-914.
- [18] I.A. Fisher, A.T. Bell, *J. Catal.* 162 (1996) 54-65.
- [19] J. Gao, L.S. Jia, W.P. Fang, Q.B. Li, S. Hao, *J. Fuel Chem. Technol.* 37 (2009) 573-577.
- [20] H.Y. Kim, H.M. Lee, J.N. Park, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 7128-7131.
- [21] J.L. Falconer, A.E. Zabli, *J. Catal.* 62 (1980) 280-285.
- [22] C.K. Vance, C.H. Bartholomew, *Appl. Catal.* 7 (1983) 169-177.
- [23] M.G. Cutrufello, I. Ferino, V. Solinas, A. Primavera, A. Trovarelli, A. Auroux, C. Picciau, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 3369-3375.
- [24] M. Daturi, C. Binet, J.C. Lavalley, A. Galtayries, R. Sporken, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 5717-5724.
- [25] I. Atribak, B. Azambre, A. Bueno Lopez, A. Garcia-Garcia, *Appl. Catal. B* 92 (2009) 126-137.

- [26] E. Zagli, J.L. Falconer, *J. Catal.* 69 (1981) 1-8.
- [27] G.D. Weatherbee, C.H. Bartholomew, *J. Catal.* 77 (1982) 460-472.
- [28] N.M. Gupta, V.S. Kamble, K. Annaji Rao, R.M. Iyer, *J. Catal.* 60 (1979) 57-67.
- [29] A. Beuls, C. Swalus, M. Jacquemin, G. Heyen, A. Karelavic, P. Ruiz, *Appl. Catal. B* (2011) DOI: 10.1016/j.apcatb.2011.02.033.
- [30] C.de Leitenburg, A. Trovarelli, J. Kaspar, *J. Catal.* 166 (1997) 98-107.
- [31] J.G. Highfield, P.K. Ruterana, R. Thampi, M. Graetzel, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 48 (1989) 469-479.
- [32] M. Marwood, R. Doepper, A. Renken, *Appl. Catal. A* 151 (1997) 223-246.
- [33] Z.A. Ibraeva, N.V. Nekrasov, B.S. Gudkov, V.I. Yakerson, Z.T. Beisembaeva, E.Z. Golosman, S.L. Kiperman, *Theoret. Exp. Chem.* 26 (1990) 620-624.
- [34] C. Binet, M. Daturi, J.C. Lavalley, *Catal. Today* 50 (1999) 207-225.
- [35] C. Li, Y. Sakata, T. Arai, K. Domen, K.I. Maruya, T. Onishi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 85 (1989) 929-943.
- [36] G. Marban, I. Lopez, T. Valdes-Solis, *Appl. Catal. A* 361 (2009) 160-169.
- [37] J.L.G. Fierro, *Spectroscopic Characterization of Heterogeneous Catalysts*, Elsevier, Amsterdam, 1990, p. 118.
- [38] C. Bartholomew, R. Pannel, *J. Catal.* 65 (1980) 390-401.
- [39] S.I. Fujita, M. Usui, H. Ito, N. Takezawa, *J. Catal.* 157 (1995) 403-413.
- [40] Q. Sun, C.W. Liu, W. Pan, Q.M. Zhu, J.F. Deng, *Appl. Catal. A* 171 (1998) 301-308.
- [41] Z.M. Hu, K. Takahashi, H. Nakatsuji, *Surf. Sci.* 442 (1999) 90-106.
- [42] Y. Yang, C.A. Mims, R.S. Disselkamp, C.H.F. Peden, C.T. Campbell, *Top. Catal.* 52 (2009) 1440-1447.
- [43] Q.J. Hong, Z.P. Liu, *Surf. Sci.* 604 (2010) 1869-1876.
- [44] M. Daturi, E. Finocchio, C. Binet, J.C. Lavalley, F. Fally, V. Perrichon, H. Vidal, N. Hickey, J. Kaspar, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 9186-9194.
- [45] A. Martinez-Arias, A.B. Hungria, G. Munuera, D. Gamarra, *Appl. Catal. B* 65 (2006) 207-216.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce projet de recherche consistait à développer un système catalytique compétitif pour la réaction de méthanation du dioxyde de carbone et à évaluer sa faisabilité dans deux procédés distincts. Un procédé discontinu opérant sous des flux H_2/CO_2 de compositions variables, alimenté par des énergies renouvelables et un procédé alimenté par un flux gazeux issu de la vapogazéification de la biomasse. Pour cela, des catalyseurs à base de nickel supporté sur des oxydes mixtes de cérine-zircone ont été préparés, caractérisés puis testés dans la réaction de méthanation de CO_2 sous différentes conditions.

Des catalyseurs à base de cérine-zircone ont été synthétisés par voie sol-gel et par imprégnation. Leur structure et leur composition ont été vérifiées par DRX et ICP. Des analyses par spectroscopie Raman montrent que les oxydes mixtes pauvres en cérium, notés (20-80), présentent une structure tétragonale alors que ceux enrichis en cérium, notés (60-40) et (80-20), cristallisent selon une structure pseudo-cubique.

Les systèmes de type Ni-CZ et Co-CZ disposent d'une phase oxyde de surface (NiO ou Co_3O_4) détectée par DRX. L'addition de ces métaux facilite la réduction de la cérine. Parmi les différentes compositions de CZ étudiées, le support (60-40) possède les meilleures propriétés redox.

Pour les catalyseurs préparés par voie sol-gel, l'insertion de cations Ni^{2+} et Co^{2+} dans la structure de l'oxyde mixte a été détectée par DRX, TPR et spectroscopie Raman. Le taux d'insertion des cations Ni^{2+} , ainsi que la dispersion de la phase NiO de surface, sont directement proportionnels à la teneur en zirconium dans la composition du support. Pour les systèmes bimétalliques Ni-Co-CZ, les cations Co^{2+} s'insèrent préférentiellement alors que le nickel est rejeté hors de la structure sous forme de NiO .

Le dopage des systèmes Ni-CZ par un métal noble (Rh ou Ru) facilite la réduction du matériau et améliore la dispersion du nickel. Cependant, la présence de ces métaux favorise également le rejet des cations Ni^{2+} hors de la structure de l'oxyde mixte.

De même, les catalyseurs Ni-CZ préparés par imprégnation ne permettent pas l'insertion de cations Ni^{2+} . Ils présentent une moins bonne dispersion du nickel que ceux synthétisés par voie sol-gel.

Les catalyseurs Ni-CZ se sont avérés très efficaces pour la réaction de méthanation de CO_2 dans des conditions stœchiométriques, en termes de conversion de CO_2 , de sélectivité en CH_4 et de stabilité. Leurs performances catalytiques surclassent celles des systèmes Ni-silice, Ni-alumine, ou Ni-zéolithe et rivalisent avec celles des matériaux les plus performants reportés dans la littérature qui sont fortement chargés en nickel ou à base de métal noble. Ainsi, les catalyseurs Ni-CZ sont plus compétitifs en terme d'activité pure ou de coût de production.

Ces résultats sont attribués aux excellentes propriétés redox des oxydes mixtes de cérium-zircone. Des expériences de désorption à température programmée démontrent que l'hydrogène s'active et se dissocie sur les particules de nickel métallique (Ni^0) alors que le dioxyde de carbone s'adsorbe principalement sur l'oxyde mixte. Le rôle du support a été mis en évidence par des calculs d'activité spécifique et son efficacité dépend de la fraction de nickel inséré dans la structure de la CZ sous forme de cations Ni^{2+} . Ainsi, un compromis entre la proportion des espèces Ni^{2+} et Ni^0 est nécessaire pour optimiser les performances catalytiques du solide. Le système 5Ni(60-40) s'est avéré être le plus performant parmi ceux présentant une teneur de 5% massique en nickel.

Le dopage des catalyseurs Ni-CZ par des métaux nobles n'est pas souhaitable. En effet, leur présence favorise le rejet des cations Ni^{2+} hors de la structure de la CZ et engendre donc une baisse des performances des catalyseurs. Les systèmes bimétalliques Ni-Co-CZ se sont également montrés moins performants dû à une configuration $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^0$ moins favorable que son homologue $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0$. Enfin, les matériaux imprégnés, exempts de Ni^{2+} insérés, affichent des performances catalytiques en retrait par rapport à leur homologue 5Ni(60-40) préparé par voie sol-gel.

Des analyses par TPO montrent que la quantité de carbone déposé sur la surface des catalyseurs Ni-CZ au cours des tests est négligeable et une éventuelle réoxydation progressive du nickel métallique a été écartée. Par contre, d'autres caractérisations après tests indiquent un frittage des particules de nickel et le rejet partiel des cations Ni^{2+} hors de la structure de l'oxyde mixte. Ces deux phénomènes semblent être les principaux responsables de la désactivation observée des catalyseurs.

La mise du système catalytique sous 5 bar de pression s'est avérée bénéfique. De plus, les pertes d'activité et de stabilité constatées dans les tests en sous-stœchiométrie d'hydrogène sont réversibles. La réaction de méthanation de CO_2 pourrait donc être envisagée dans un procédé discontinu, alimenté par des énergies renouvelables.

La présence d'eau ou de méthane dans le flux de réactifs a une influence très modérée sur l'activité catalytique et n'affecte ni la stabilité ni la sélectivité du catalyseur. Par contre, la présence de monoxyde de carbone empoisonne fortement la réaction de méthanation de CO_2 en s'adsorbant sur les sites métalliques. Pour pouvoir envisager un procédé de méthanation de mélanges gazeux obtenus par vapogazéification de la biomasse, il serait donc impératif, au préalable, de fortement réduire la concentration de CO dans le flux, voire de l'éliminer. Cela pourrait être réalisé par une unité de Water Gas Shift par exemple.

Pour finir, l'étude par spectroscopie infrarouge *operando* signale la formation d'espèces carbonates, hydrogénocarbonates, formiates, aldéhydes et méthoxydes à la surface du système 5Ni(60-40) au cours de la réaction de méthanation de CO_2 . Basé sur ces résultats, un mécanisme réactionnel bifonctionnel a été proposé, suggérant que la réaction d'hydrogénation de CO_2 en CH_4 s'effectue, en plusieurs étapes, à l'interface entre la phase métallique Ni^0 et le support de type CZ.

En perspectives, un projet XANES a été déposé pour quantifier l'insertion des cations Ni^{2+} dans la structure fluorite des oxydes mixtes CZ de compositions variées. De plus, des analyses complémentaires par spectroscopie infrarouge *operando* (par échange isotopique) sont prévues dans le but de mieux déterminer le rôle des espèces de surface dans le mécanisme de la réaction. Des études quantitatives par injections de volumes connues (ou "pulses") ou par couplage avec des analyses thermogravimétriques pourraient également être envisagées, de même qu'une étude cinétique.